

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2574144号

(45) 発行日 平成 9 年 (1997) 1 月 22 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 10 月 24 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 22/06	MNE		C 0 8 F 22/06	MNE
B 0 1 F 17/52			B 0 1 F 17/52	
C 0 2 F 5/10	6 2 0		C 0 2 F 5/10	6 2 0 F
C 1 1 D 3/37			C 1 1 D 3/37	
D 0 6 L 1/00			D 0 6 L 1/00	

請求項の数29(全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-505054	(73) 特許権者	999999999
(86) (22) 出願日	平成 6 年 (1994) 7 月 18 日		株式会社日本触媒
(86) 国際出願番号	PCT/J P 9 4 / 0 1 1 8 0		大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
(87) 国際公開番号	WO 9 5 / 0 3 3 4 2	(72) 発明者	山口 繁
(87) 国際公開日	平成 7 年 (1995) 2 月 2 日		兵庫県姫路市城見台 2-1111-306
(31) 優先権主張番号	特願平5-178946	(72) 発明者	坪井 啓史
(32) 優先日	平 5 (1993) 7 月 20 日		兵庫県明石市大久保町緑が丘 11-26
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	入江 好夫
(31) 優先権主張番号	特願平6-49375		兵庫県姫路市船津町 3253-3
(32) 優先日	平 6 (1994) 3 月 18 日	(74) 代理人	弁理士 松本 武彦
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平6-121578	審査官	關 政立
(32) 優先日	平 6 (1994) 6 月 2 日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(56) 参考文献	特開 平 3-124711 (J P, A)
早期審査対象出願			特開 昭 59-213714 (J P, A)
			特開 平 2-120399 (J P, A)
			特開 平 5-1121 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 マレイン酸系共重合体、その製造方法および用途

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】重量平均分子量が1000~100000、カルシウムイオン捕捉能が炭酸カルシウム換算値として300mgCaCO₃/g以上、クレイ分散能が1.2以上であるマレイン酸系共重合体。

【請求項 2】前記重量平均分子量が3000~15000、前記カルシウムイオン捕捉能が350mgCaCO₃/g以上、前記クレイ分散能が1.4以上である請求項 1 に記載のマレイン酸系共重合体。

【請求項 3】前記カルシウムイオン捕捉能が400mgCaCO₃/g以上、前記クレイ分散能が1.4以上である請求項 1 または 2 に記載のマレイン酸系共重合体。

【請求項 4】前記カルシウムイオン捕捉能が450mgCaCO₃/g以上、前記クレイ分散能が1.5以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のマレイン酸系共重合体。

2

【請求項 5】ゲル化性が0.2以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のマレイン酸系共重合体。

【請求項 6】重量平均分子量が1000~100000、カルシウムイオン捕捉能が炭酸カルシウム換算値として300mgCaCO₃/g以上、クレイ分散能が1.2以上であるマレイン酸系共重合体と、界面活性剤と、を含む洗剤組成物。

【請求項 7】前記マレイン酸系共重合体の配合量が洗剤組成物全体の0.1~20重量%であり、前記界面活性剤の配合量が洗剤組成物全体の5~70重量%である請求項 6 に記載の洗剤組成物。

【請求項 8】前記重量平均分子量が3000~15000、前記カルシウムイオン捕捉能が350mgCaCO₃/g以上、前記クレイ分散能が1.4以上である前記マレイン酸系共重合体0.5

～15重量%と、

前記界面活性剤20～60重量%と、

を含む請求項6または7に記載の洗剤組成物。

【請求項9】前記マレイン酸系共重合体のゲル化性が0.2以下である、請求項6～8のいずれかに記載の洗剤組成物。

【請求項10】クレイに対する吸着量が20%～90%、カルシウムイオンに対する安定度定数が4.0以上であるマレイン酸系共重合体。

【請求項11】重量平均分子量が1000～100000、前記クレイに対する吸着量が30～70%、前記カルシウムイオンに対する安定度定数が4.2～6.0である請求項10に記載のマレイン酸系共重合体。

【請求項12】前記クレイに対する吸着量が40～60%、前記カルシウムイオンに対する安定度定数が4.5～5.5である請求項10または11に記載のマレイン酸系共重合体。

【請求項13】クレイに対する吸着量が20%～90%、カルシウムイオンに対する安定度定数が4.0以上であるマレイン酸系共重合体と、
界面活性剤と、
を含む洗剤組成物。

【請求項14】前記マレイン酸系共重合体の配合量が全体の0.1～20重量%であり、前記界面活性剤の配合量が全体の5～70重量%である請求項13に記載の洗剤組成物。

【請求項15】前記マレイン酸系共重合体の重量平均分子量が1000～100000、前記クレイに対する吸着量が30～70%、前記カルシウムイオンに対する安定度定数が4.2～6.0である請求項13または14に記載の洗剤組成物。

【請求項16】前記クレイに対する吸着量が40～60%、前記カルシウムイオンに対する安定度定数が4.5～5.5である前記マレイン酸系共重合体0.5～15重量%と、
前記界面活性剤20～60重量%と、
を含む請求項13～15のいずれかに記載の洗剤組成物。

【請求項17】前記マレイン酸系共重合体のゲル化性が0.2以下である、請求項13～16のいずれかに記載の洗剤組成物。

【請求項18】マレイン酸および/またはその塩(A)を濃度が35重量%以上になるように反応容器に仕込むマレイン酸仕込工程と、

前記仕込み工程後に、過酸化水素を、前記マレイン酸および/またはその塩(A)に対して3～20重量%となるように前記反応容器に投入する過酸化水素投入工程と、
前記仕込み工程後に、水溶性エチレン性不飽和単量体(B)を、 $(A)/(B) = 95/5 \sim 5/95$ (モル比)となるように反応開始後30～500分以内に前記反応容器に投入し、かつ、前記過酸化水素投入工程の完了よりも10～300分遅く終了する単量体投入工程と、

前記マレイン酸および/またはその塩(A)および水溶性エチレン性不飽和単量体(B)の重合を水系で行う重

合工程と、

を含むマレイン酸系共重合体の製造方法。

【請求項19】前記過酸化水素投入工程は、前記過酸化水素を20～170分間に前記反応容器内へ投入する工程であり、

前記単量体投入工程は、前記水溶性エチレン性不飽和単量体(B)を30～180分間に前記反応容器内へ投入する工程である、

請求項18に記載のマレイン酸系共重合体の製造方法。

【請求項20】前記仕込み工程後に、過硫酸ナトリウムを前記反応容器に投入する過硫酸ナトリウム投入工程をさらに含む請求項18または19に記載のマレイン酸系共重合体の製造方法。

【請求項21】前記反応容器内の反応液全量に対して多価金属イオン量が0.1～100ppmになるように、金属化合物または金属を前記反応容器に仕込む金属仕込工程をさらに含む請求項18から20までのいずれかに記載のマレイン酸系共重合体の製造方法。

【請求項22】マレイン酸および/またはその塩(A)を濃度が35重量%以上になるように反応容器に仕込むマレイン酸仕込工程と、前記仕込み工程後に、過酸化水素を、前記マレイン酸および/またはその塩(A)に対して3～20重量%となるように前記反応容器に投入する過酸化水素投入工程と、前記仕込み工程後に、水溶性エチレン性不飽和単量体(B)を、 $(A)/(B) = 95/5 \sim 5/95$ (モル比)となるように反応開始後30～500分以内に投入し、かつ、前記過酸化水素投入工程の完了よりも10～300分遅く終了する単量体投入工程と、前記マレイン酸および/またはその塩(A)および水溶性エチレン性不飽和単量体(B)の重合を水系で行う重合工程と、
を含む製造方法で得られるマレイン酸系共重合体と、
界面活性剤と、
を含む洗剤組成物。

【請求項23】マレイン酸および/またはその塩(A)を濃度が35重量%以上になるように反応容器に仕込むマレイン酸仕込工程と、前記仕込み工程後に、過酸化水素を、前記マレイン酸および/またはその塩(A)に対して3～20重量%となるように前記反応容器に投入する過酸化水素投入工程と、前記仕込み工程後に、水溶性エチレン性不飽和単量体(B)を、 $(A)/(B) = 95/5 \sim 5/95$ (モル比)となるように反応開始後30～500分以内に投入し、かつ、前記過酸化水素投入工程の完了よりも10～300分遅く終了する単量体投入工程と、前記マレイン酸および/またはその塩(A)および水溶性エチレン性不飽和単量体(B)の重合を水系で行う重合工程と、
を含む製造方法で得られるマレイン酸系共重合体を含む無機顔料分散剤。

【請求項24】マレイン酸および/またはその塩(A)を濃度が35重量%以上になるように反応容器に仕込むマレイン酸仕込工程と、前記仕込み工程後に、過酸化水素

を、前記マレイン酸および／またはその塩（A）に対して3～20重量%となるように前記反応容器に投入する過酸化水素投入工程と、前記仕込み工程後に、水溶性エチレン性不飽和単量体（B）を、（A）／（B）＝95/5～5/95（モル比）となるように反応開始後30～500分以内に投入し、かつ、前記過酸化水素投入工程の完了よりも10～300分遅く終了する単量体投入工程と、前記マレイン酸および／またはその塩（A）および水溶性エチレン性不飽和単量体（B）の重合を水系で行う重合工程と、を含む製造方法で得られるマレイン酸系共重合体を含む水処理剤。

【請求項25】マレイン酸および／またはその塩（A）を濃度が35重量%以上になるように反応容器に仕込むマレイン酸仕込工程と、前記仕込み工程後に、過酸化水素を、前記マレイン酸および／またはその塩（A）に対して3～20重量%となるように前記反応容器に投入する過酸化水素投入工程と、前記仕込み工程後に、水溶性エチレン性不飽和単量体（B）を、（A）／（B）＝95/5～5/95（モル比）となるように反応開始後30～500分以内に投入し、かつ、前記過酸化水素投入工程の完了よりも10～300分遅く終了する単量体投入工程と、前記マレイン酸および／またはその塩（A）および水溶性エチレン性不飽和単量体（B）の重合を水系で行う重合工程と、を含む製造方法で得られるマレイン酸系共重合体と、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つと、を含む繊維処理剤。

【請求項26】請求項18～21のいずれかに記載の製造方法で得られるマレイン酸系共重合体。

【請求項27】重量平均分子量が1000～100000、カルシウムイオン捕捉能が炭酸カルシウム換算値として300mgC aCO₃/g以上、クレイ分散能が1.2以上であるマレイン酸系共重合体、および／または、クレイに対する吸着量が20%～90%、カルシウムイオンに対する安定度定数が4.0以上であるマレイン酸系共重合体を含む無機顔料分散剤。

【請求項28】重量平均分子量が1000～100000、カルシウムイオン捕捉能が炭酸カルシウム換算値として300mgC aCO₃/g以上、クレイ分散能が1.2以上であるマレイン酸系共重合体、および／または、クレイに対する吸着量が20%～90%、カルシウムイオンに対する安定度定数が4.0以上であるマレイン酸系共重合体を含む水処理剤。

【請求項29】重量平均分子量が1000～100000、カルシウムイオン捕捉能が炭酸カルシウム換算値として300mgC aCO₃/g以上、クレイ分散能が1.2以上であるマレイン酸系共重合体、および／または、クレイに対する吸着量が20%～90%、カルシウムイオンに対する安定度定数が4.0以上であるマレイン酸系共重合体と、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つと、を含む繊維処理剤。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、マレイン酸系共重合体、マレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物、マレイン酸系共重合体の製造方法および前記製造方法で得られたマレイン酸系共重合体の用途に関する。

背景技術

従来から、多くのカルボキシル基を有するマレイン酸系共重合体は、優れたキレート作用および分散作用を示すことが知られており、洗剤組成物、分散剤、凝集剤、スケール防止剤、キレート剤、繊維処理剤、洗剤剤等の広範囲の用途に使用されている。

特公平3-2167号公報には、マレイン酸系共重合体を顔料分散剤として使用する例が挙げられている。ここでは、マレイン酸系共重合体は、反応容器にマレイン酸成分を入れておき、アクリル酸と過酸化水素水の滴下を同時に開始して、同時に終了するように操作し、マレイン酸／アクリル酸をpH3.5～5.0で重合することによって得られる。しかし、この方法で得られるマレイン酸系共重合体は、低分子量オリゴマー成分を多量含む。また、重合時に多量の過酸化水素を使用しているのにもかかわらず、反応終了時の反応溶液中に残存マレイン酸量が多量に残ってしまい、過酸化水素も多量に残る。

また、特開昭62-218407号公報には、マレイン酸系共重合体を分散剤および洗剤組成物として使用する例がある。この公報にある洗剤組成物は、一般の洗剤組成物と比較して洗浄力が向上したとは言いがたく、洗剤として望まれる性質をバランスよく備えたものではない。ここでは、マレイン酸系共重合体は、反応容器にマレイン酸成分を入れておき、アクリル酸と過酸化水素水の滴下を同時に開始して、同時に終了するように操作し、マレイン酸／アクリル酸をpH約4～約6に保ちながら重合して得られる。得られるマレイン酸系共重合体は、低分子量不純物を多量に含む。また、重合時に多量の過酸化水素を使用しているのにもかかわらず、反応終了時の反応溶液中に残存マレイン酸が多量に残ってしまい、過酸化水素も多量に残る。

さらに、特公平3-14046号公報には、エチレン性不飽和のモノおよびジカルボン酸の共重合体を洗剤および洗剤に外皮形成防止剤として使用することが示されている。このエチレン性不飽和のモノおよびジカルボン酸の共重合体は、反応容器にエチレン性不飽和ジカルボン酸成分を入れておき、エチレン性不飽和モノカルボン酸成分と過酸化水素水の滴下を同時に開始して、同時に終了するように操作して得られる。しかし、この反応で得られた重合体は、マレイン酸含量の高い多数のカルボキシル基を分子内に有する共重合体ではなく、低分子量オリゴマーを多量に含むものであり、洗剤組成物として使用した時に泥汚れの洗浄性を劣化させる。

発明者は、マレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物の洗浄力を強化するためには、マレイン酸系共重合体のど

のような物性が重要であるかについて検討し、その結果、マレイン酸系共重合体のカルシウムイオン捕捉能およびクレイ分散能を高めることが重要であり、また、マレイン酸系共重合体のカルシウムイオンに対する安定度定数およびグレイ粒子への吸着量を特定の範囲としたものが、泥汚れを引き剥がして強力に洗浄する上で重要であることを見いだした。さらに、ゲル化性の高いマレイン酸系共重合体では、高硬度水を使用すると、不溶化して洗浄力が著しく低下してしまうので、ゲル化性を低くすることが重要であることを見いだした。

従来の反応条件で得られるマレイン酸系共重合体では、重合体に含まれる過酸化水素の濃度および残存マレイン酸量は高く、洗剤組成物の洗浄力を強化するために重要な、カルシウムイオン捕捉能、クレイ分散能およびゲル化性に関して不十分である。また、カルシウムイオンに対する安定度定数、クレイ粒子への吸着性およびゲル化性が満足できるものでもない。

発明の開示

発明の目的

本発明の目的は、カルシウムイオン捕捉能が高く、クレイ分散能が良好で、ゲル化性が低いマレイン酸系共重合体を提供することである。

本発明の別の目的は、洗浄力が高く、泥汚れおよび油污れの両方に対してバランスのとれた洗浄性能を有する洗剤組成物を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、カルシウムイオンに対する安定度定数が好ましい範囲にあり、クレイに対する吸着量も良好で、ゲル化性が低いマレイン酸系共重合体を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、泥汚れに対して洗浄力の高い洗剤組成物を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、重合終了時の残存単量体および残存開始剤の量が少なく、生産性が高いマレイン酸系共重合体の製造方法を提供することである。

発明の概要

本発明のマレイン酸系共重合体は、カルシウムイオン捕捉能およびクレイ分散能が規定されており、重量平均分子量が1000~100000、カルシウムイオン捕捉能が炭酸カルシウム換算値として300mgCaCO₃/g以上、クレイ分散能が1.2以上である。

前記重量平均分子量が3000~15000、前記カルシウムイオン捕捉能が350mgCaCO₃/g以上、前記クレイ分散能が1.4以上であると好ましい。

前記カルシウムイオン捕捉能が400mgCaCO₃/g以上、前記クレイ分散能が1.4以上であるとさらに好ましい。

前記カルシウムイオン捕捉能が450mgCaCO₃/g以上、前記クレイ分散能が1.5以上であると最も好ましい。

前記マレイン酸系共重合体のゲル化性が0.2以下であると好ましい。

本発明の洗剤組成物は、重量平均分子量が1000~1000

00、カルシウムイオン捕捉能が炭酸カルシウム換算値として300mgCaCO₃/g以上、クレイ分散能が1.2以上であるカルシウムイオン捕捉能およびクレイ分散能が規定されたマレイン酸系共重合体と、界面活性剤とを含んでいる。

前記マレイン酸系共重合体の配合量が洗剤組成物全体の0.1~20重量%であり、前記界面活性剤の配合量が洗剤組成物全体の5~70重量%であると好ましい。

本発明の洗剤組成物が、前記重量平均分子量が3000~15000、前記カルシウムイオン捕捉能が350mgCaCO₃/g以上、前記クレイ分散能が1.4以上である前記マレイン酸系共重合体0.5~15重量%と、前記界面活性剤20~60重量%とを含んでいるとさらに好ましい。

本発明の洗剤組成物中の前記マレイン酸系共重合体のゲル化性が0.2以下であると好ましい。

本発明のマレイン酸系共重合体は、カルシウムイオンに対する安定度定数およびクレイに対する吸着量が規定されており、クレイに対する吸着量が20%~90%、カルシウムイオンに対する安定度定数が4.0以上である。

前記マレイン酸系共重合体の重量平均分子量が1000~100000、前記クレイに対する吸着量が30~70%、前記カルシウムイオンに対する安定度定数が4.2~6.0であると好ましい。

前記クレイに対する吸着量が40~60%、前記カルシウムイオンに対する安定度定数が4.5~5.5であるとさらに好ましい。

本発明の洗剤組成物が、クレイに対する吸着量が20%~90%、カルシウムイオンに対する安定度定数が4.0以上であるカルシウムイオンに対する安定度定数およびクレイに対する吸着量が規定されたマレイン酸系共重合体と、界面活性剤とを含んでいる。

前記マレイン酸系共重合体の配合量が全体の0.1~20重量%であり、前記界面活性剤の配合量が全体の5~70重量%であると好ましい。

本発明の洗剤組成物が、前記マレイン酸系共重合体の重量平均分子量が1000~100000、前記クレイに対する吸着量が30~70%、前記カルシウムイオンに対する安定度定数が4.2~6.0であるとさらに好ましい。

本発明の洗剤組成物が、前記クレイに対する吸着量が40~60%、前記カルシウムイオンに対する安定度定数が4.5~5.5である前記マレイン酸系共重合体0.5~15重量%と、前記界面活性剤20~60重量%とを含んでいるとさらに好ましい。

本発明の洗剤組成物中の前記マレイン酸系共重合体のゲル化性が0.2以下であると好ましい。

本発明の無機顔料分散剤は、前記マレイン酸系共重合体の少なくとも1つを含む。

本発明の水処理剤は、前記マレイン酸系共重合体の少なくとも1つを含む。

本発明の繊維処理剤は、染色剤、過酸化水素および界面

活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つと、前記マレイン酸系共重合体の少なくとも1つとを含む。

本発明のマレイン酸系共重合体は、後述の製造方法で得られる重合体である。

本発明のマレイン酸系共重合体の製造方法は、

(a) マレイン酸および/またはその塩 (A) を濃度が35重量%以上になるように反応容器に仕込むマレイン酸仕込工程と、

(b) 前記仕込み工程後に、過酸化水素を、前記マレイン酸および/またはその塩 (A) に対して3~20重量% 10となるように前記反応容器に投入する過酸化水素投入工程と、

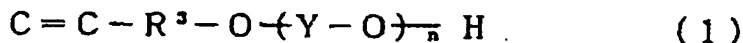
(c) 前記仕込み工程後に、水溶性エチレン性不飽和単量体 (B) を、(A) / (B) = 95/5~5/95 (モル比) となるように反応開始後30~500分以内に前記反応容器に投入し、かつ、前記過酸化水素投入工程の完了よりも10~300分遅く終了する単量体投入工程と、

(d) 前記マレイン酸および/またはその塩 (A) および水溶性エチレン性不飽和単量体 (B) の重合を水系で 20行う重合工程と、
を含んでいる。

前記過酸化水素投入工程は、前記過酸化水素を20~170分間に前記反応容器内へ投入する工程であり、前記単量体投入工程は、前記水溶性エチレン性不飽和単量体 (B) を30~180分間に前記反応容器内へ投入する工程であると好ましい。

前記仕込み工程後に、過硫酸ナトリウムを前記反応容器に投入する過硫酸ナトリウム投入工程をさらに含むとさらに好ましい。

前記反応容器内の反応液全量に対して多価金属イオン 30量が0.1~100ppmになるように、金属化合物または金属を前記反応容器に仕込む金属仕込工程をさらに含むと最*



(但し、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し且つ R^1 および R^2 は同時にメチル基となることはなく、 R^3 は $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ または $-C(CH_3)_2-$ を表し且つ R^1 、 R^2 および R^3 中の合計炭素数は3であり、Yは炭素数2~3のアルキレン基を表し、nは0または1~100の整数である)、

例えば、3-メチル-3-ブテン-1-オール (イソブレンオール)、3-メチル-2-ブテン-1-オール (ブ※

* も好ましい。

本発明の洗剤組成物は、前記製造方法で得られるマレイン酸系共重合体と、界面活性剤とを含んでいる。

本発明の無機顔料分散剤は、前記製造方法で得られるマレイン酸系共重合体を含んでいる。

本発明の水処理剤は、前記製造方法で得られるマレイン酸系共重合体を含んでいる。

本発明の繊維処理剤は、前記製造方法で得られるマレイン酸系共重合体と、染色剤、過酸化剤および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つとを含んでいる。

発明の詳細な説明

〔マレイン酸系共重合体〕

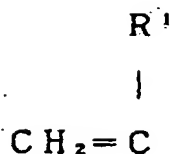
本発明のマレイン酸系共重合体が、(1) カルシウムイオン捕捉能およびクレイ分散能が規定されたマレイン酸系共重合体、(2) カルシウムイオンに対する安定度定数およびクレイに対する吸着量が規定されたマレイン酸系共重合体のいずれであっても、マレイン酸および/またはその塩 (以下、「マレイン酸および/またはその塩」を「マレイン酸 (塩)」と略記する。) を単量体成分として含む重合反応によって得られる共重合体であれば特に限定はない。マレイン酸 (塩) 以外の単量体成分としては、水溶性エチレン性不飽和単量体が好ましい。

前記水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -ヒドロキシアクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体およびそれらの塩；フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニット酸等の不飽和多カルボン酸系単量体およびそれらの塩；酢酸ビニル等を挙げることができる。

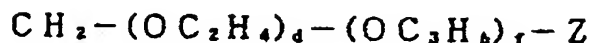
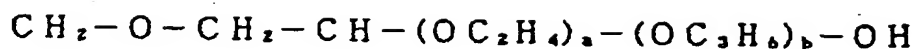
また、水溶性エチレン性不飽和単量体としては、下記一般式 (1) で示される化合物

※レノール)、2-メチル-3-ブテン-2-オール (イソブレンアルコール) およびこれら単量体1モルに対してエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドを1~100モル付加した単量体等の不飽和水酸基含有単量体を挙げることができる。

さらに、水溶性エチレン性不飽和単量体としては、下記一般式 (2) で示される化合物



(2)



(但し、式中、R' は水素またはメチル基を表し、a, b, d および f はそれぞれ独立に 0 または 1～100 の整数を表し且つ、 $a + b + d + f = 0 \sim 100$ であり、 $-OC_2H_4$ -単位と $-OC_3H_6$ -単位とはどのような順序に結合してもよく、 $d + f$ が 0 である場合に Z は水酸基、スルホン酸基および (亜) リン酸基を表し、また $d + f$ が 1～100 の正の整数である場合に Z は水酸基を表す) を挙げることができる。例えば、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸およびその塩；グリセロールモノアリルエーテルおよびこれら単量体 1 モルに対してエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを 1～100 モル付加した単量体等の不飽和 (メタ) アリルエーテル系単量体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホエチル (メタ) アクリレート、スルホプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシスルホプロピル (メタ) アクリレート、スルホエチルマレimid等の不飽和スルホン酸基含有単量体およびそれらの塩；炭素数 1～20 のアルキルアルコールにエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを 0～100 モル付加したアルコールと (メタ) アクリル酸、クロトン酸等のモノエステルまたは、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニット酸等とのモノエステルあるいは、それらの塩、またはジエステル等の末端アルキル基含有エステル系不飽和単量体；(メタ) アクリル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸系単量体 1 モルに対して、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを 1～100 モル付加したモノエステル系単量体、または、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニット酸等不飽和カルボン酸系単量体 1 モルに対して、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを 1～100 モル付加したモノエステルあるいはそれらの塩、または、ジエステル系単量体等のエステル系不飽和単量体を挙げることができる。この水溶性エチレン性不飽和単量体は、これらの群から選ばれる 2 種以上の混合物でもよい。最も好ましい水溶性エチレン性不飽和単量体は、(メタ) アクリル酸 (塩) である。

本発明のマレイン酸系共重合体は、任意の方法で得られるマレイン酸系共重合体である。特に、マレイン酸 (塩) と上記水溶性エチレン性不飽和単量体とを水性媒体中で、水溶性重合開始剤として過酸化水素を用いて、共重合して得られる後述の製造方法で得られるマレイン酸系共重合体が好ましい。本発明のマレイン酸系共重合体が、ポリマーの分子量分布が狭く、高分子量部分にマレイン酸が多量に導入されたものであるとさらに好ましい。

〔カルシウムイオン捕捉能およびクレイ分散能〕

本発明のマレイン酸系共重合体の重量平均分子量は、1,000～100,000 であるのが好ましい。カルシウムイオン捕捉能およびクレイ分散能向上の観点からは、2,000～50,000 がより好ましく、3,000～30,000 がさらに好ましく、3,000～15,000 が最も好ましい。

本発明のマレイン酸系共重合体のカルシウムイオン捕捉能は、重合体 1g が捕捉するカルシウムイオンを炭酸カルシウムで換算した mg 数として定義される。カルシウムイオン捕捉能は、マレイン酸系共重合体が水中のカルシウムイオンをどれだけ多く捕捉するかを示す指標である。界面活性剤は、水中のカルシウムイオンと結合すると不溶化する。しかし、界面活性剤と共にカルシウムイオン捕捉能が高いマレイン酸系共重合体を用いると、界面活性剤の不溶化が防止され、洗浄力向上の効果が大きくなる。

カルシウムイオン捕捉能は、300mgCaCO₃/g (1g のマレイン酸系共重合体で捕捉する炭酸カルシウムイオン換算値) 以上であり、好ましくは 350mgCaCO₃/g 以上、より好ましくは 400mgCaCO₃/g 以上、さらに好ましくは 450mgCaCO₃/g 以上である。カルシウムイオン捕捉能が高いほど、マレイン酸系共重合体の洗剤ビルダーとしての能力が高まる。

本発明のマレイン酸系共重合体のクレイ分散能は、下記に示す条件下での吸光度測定値で定義される。

クレイ分散能測定条件：

容 器 : 100cc メスシリンダー

ポリマー溶液 : 0.5% (固形分換算) ポリマー水溶液 1c
c + 上水 (姫路市水) 100g

クレイ : アマゾンクレイ 1.0g
 攪拌時間 : 10分間 (マグネチックスターラー使用)
 静置時間 : 18時間
 測定方法 : メスシリンダーの最上部10ccをサンプリングし、1cmセルを使用して、UV380nmにおける吸光度 (ABS) を測定し、その数値をもってクレイ分散能とする。

クレイ分散能は、洗濯時に、泥汚れ等を引きはがして、均一に分散させ、クレイの沈殿をしにくくするとい 10
 う効果を見る指標である。この効果を十分に得るためには、クレイ分散能が1.2以上であることが必要である。さらに、泥汚れの沈着を防止するためには1.4以上が好ましく、1.5以上であるのがより好ましい。

クレイ分散能は、ポリマー存在下でのクレイの分散の程度を、分散させたクレイの懸濁液を一定時間静置したときの上澄液の濁度で評価した数値であり、数字が大きい程、分散能が高いことを示す。

1.5以上〜 …クレイ分散能が非常に良好。

1.4以上〜1.5未満…クレイ分散能が特に良好。 20

1.2以上〜1.4未満…クレイ分散能が良好。

0.5以上〜1.2未満…クレイ分散能が悪い。

0.5未満 …クレイ分散能が非常に悪い。

本発明のマレイン酸系共重合体のカルシウムイオン捕捉能およびクレイ分散能は下記の①の条件である必要がある。マレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物において、泥汚れを分散させる効果と、カルシウムイオンの捕捉による洗剤組成物中の界面活性剤の不溶化防止によってもたらされる油污れを落とす効果との両方に対してバランスをとる性能が好ましいので、下記の②、③、④、 30
 ⑤、⑥、⑦、⑧、⑨の条件が、その順に従って、より好ましい条件となる。

①カルシウムイオン捕捉能: 300mgCaCO₃ /g以上、
 クレイ分散能: 1.2以上。

②カルシウムイオン捕捉能: 350mgCaCO₃ /g以上、
 クレイ分散能: 1.2以上。

③カルシウムイオン捕捉能: 400mgCaCO₃ /g以上、
 クレイ分散能: 1.2以上。

④カルシウムイオン捕捉能: 450mgCaCO₃ /g以上、
 クレイ分散能: 1.2以上。

⑤カルシウムイオン捕捉能: 350mgCaCO₃ /g以上、
 クレイ分散能: 1.4以上。

⑥カルシウムイオン捕捉能: 400mgCaCO₃ /g以上、
 クレイ分散能: 1.4以上。

⑦カルシウムイオン捕捉能: 450mgCaCO₃ /g以上、
 クレイ分散能: 1.4以上。

⑧カルシウムイオン捕捉能: 400mgCaCO₃ /g以上、
 クレイ分散能: 1.5以上。

⑨カルシウムイオン捕捉能: 450mgCaCO₃ /g以上、
 クレイ分散能: 1.5以上。

本発明のマレイン酸系共重合体のゲル化性は、下記に示す条件下での吸光度測定値で定義される。

ゲル化性測定条件:

容器 : 500cc トールビーカー

ポリマー : 対試験液 40ppm (固形分換算)

試験液 : CaCl₂ 400ppm溶液 400g

温度 : 50℃

pH : 8

静置時間: 1時間

測定方法: スターラーを使用して溶液を5分間攪拌後、サンプリングし、50mmセルを使用して、UV380nmにおける吸光度 (ABS) を測定する。

一般に、ゲル化性の高いポリマーは洗濯液中で不溶化し易く、特に高硬度水を使用した時に、洗浄力の低下が著しくなる。洗剤組成物に含まれるマレイン酸系共重合体の高い洗浄力を維持するためには、ゲル化性が低い方がよく、ゲル化性を0.2以下とすることが好ましい。

ゲル化性は、カルシウムイオン存在下でのポリマーの沈殿のしやすさを評価した数値であり、カルシウムイオン存在下でポリマーを加熱した時の白濁の程度をUVの吸光度で測定したものである。この数字が大きい程、ポリマー溶液の濁りが大きく、カルシウムイオン存在下でポリマーが多量に沈殿していることを示す。

ゲル化性の指標を以下に示す。下記の数値が小さい程、洗剤ビルダーとして高性能であることを示す。

0.1以下 …非常にゲル化しにくい。

0.1超〜0.2以下…ゲル化しにくい。

0.2超〜0.4以下…ゲル化しやすい。

0.4超 …非常にゲル化しやすい。

本発明の洗剤組成物は、マレイン酸系共重合体と後述の界面活性剤とを含んでいる。洗剤組成物中のマレイン酸系共重合体の配合量は0.1〜20重量%であり、界面活性剤の配合量は5〜70重量%であるのが好ましい。マレイン酸系共重合体の配合量は0.5〜15重量%であり、界面活性剤の配合量は20〜60重量%であるのがさらに好ましい。

本発明のマレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物に、界面活性剤および必要に応じて酵素を配合してもよい。

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびカチオン界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを好ましく使用することができる。 40

アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはそ 50

の塩を挙げることができる。

ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミノオキサイドを挙げることができる。

両性界面活性剤としては、カルボキシ型またはスルホベタイン型両性界面活性剤を挙げることができ、カチオン界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩を挙げることができる。

本発明のマレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物に配合される酵素としては、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等を使用することができる。特に、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリパーゼおよびアルカリセルラーゼが好ましい。酵素の配合量は、0.01～5重量%が好ましい。この範囲を外れると、界面活性剤とのバランスがくずれ、洗浄力を向上させることができない。

本発明のマレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物には、必要に応じて、公知のアルカリビルダー、キレートビルダー、再付着防止剤、蛍光剤、漂白剤、香料等の洗剤組成物に常用される成分を配合してもよい。また、ゼオライトを配合してもよい。アルカリビルダーとしては、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を用いることができる。キレートビルダーとしては、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、DTPA（ジエチレントリアミン六酢酸）、クエン酸等を必要に応じて使用することができる。

本発明のマレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物は、衣料用の洗剤として、好適に使用される。特に、洗浄液中に存在する鉄イオン、亜鉛イオン等の微量金属による黄ばみの防止に対して、カルシウムイオン捕捉能が規定され、ゲル化性の低い本発明の洗剤組成物は、非常に有効である。

本発明のマレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物は、①マレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物において、泥汚れを分散させる効果と、②カルシウムイオンの捕捉による洗剤組成物中の界面活性剤の不溶化防止によってもたらされる油汚れを落とす効果と、の両方に対してバランスがとれており、高性能な洗剤組成物である。

〔カルシウムイオンに対する安定度定数およびクレイに対する吸着量〕

本発明のマレイン酸系共重合体の重量平均分子量は、1,000～100,000であるのが好ましい。カルシウムイオンに対する安定度定数およびクレイに対する吸着能の向上の観点からは、2,000～50,000がより好ましく、3,000～30,000がさらに好ましく、5,000～15,000が最も好ましい。

本発明のマレイン酸系共重合体のカルシウムイオンに対する安定度定数は、水中のカルシウムイオンをキレートする程度を示しており、安定度定数が高いほど、カルシウムイオンを強力にキレートし、泥の中に存在するカルシウムイオンを強力に取り去り、泥汚れを繊維から引き剥がす能力が高いことを示す。クレイ粒子中にあるカルシウムイオン（カチオン）が、マイナスに帯電している繊維と静電的な相互作用によって結合するため、泥汚れを繊維から引き剥がしにくくしているが、マレイン酸系共重合体はこのカルシウムイオンを取り去ることによって、泥汚れを繊維から引き剥がす。

本発明のマレイン酸系共重合体のカルシウムイオンの安定度定数は、下記に示す測定条件で得られる数値を式1に代入して得られる数値（Log K）として定義される。

(1) 0.002mol/l、0.003mol/l、0.004mol/lの各濃度のカルシウムイオン溶液を調製し（CaCl₂使用）、100ccビーカーへ50g投入する。

(2) マレイン酸系共重合体50mg（固形分換算）を投入する。

(3) pHを10に調整する。

(4) カルシウムイオン電極安定剤として、NaCl 0.15gを加える。

(5) カルシウムイオン電極を用いて、遊離のカルシウムイオン濃度を測定する。

遊離のカルシウムイオン濃度：[Ca]、固定化されたカルシウムイオン濃度：[CaS]、遊離のキレートサイト：[S]、キレートサイト数：[SO]、安定度定数：Log Kとすると、 $[Ca] \cdot [S] / [CaS] = 1/K$ 、 $[S] = [SO] - [CaS]$ となる。従って、 $[Ca] / [CaS] = 1 / [SO] \cdot [Ca] + 1 / [SO] \cdot K$ となる。 $[Ca] / [CaS]$ を縦軸に、[Ca]を横軸にプロットし、傾きと切片から、[SO]、K、Log Kを計算により求める。

本発明のマレイン酸系共重合体のカルシウムイオンの安定度定数は、4.0以上であり、4.2～6.0が泥汚れ洗浄能の観点からより好ましい。さらに洗浄能力向上のためには、安定度定数が4.5～5.5の範囲にあるのが最も好ましい。安定度定数が大きいと、洗剤組成物にマレイン酸系共重合体を配合し、さらに酵素を配合した場合に、酵素中の金属イオンを取り去り、酵素の洗浄力を低下させることがある。

本発明のマレイン酸系共重合体のクレイ粒子への吸着量は、下記に示す測定法での測定値から算出される数値として定義される。

クレイ粒子への吸着量測定条件：

容器：100ccメスシリンダー

ポリマー溶液：0.5%（固形分換算）ポリマー水溶液1cc + 上水（姫路市水）100g

クレイ：アマゾンクレイ 1.0g

攪拌時間：10分間（マグネチックスターラー使

(用)

静電時間 : 18時間

測定方法 : メスシリンダーの最上部10ccをサンプリングし、上澄み液をろ過し、前記のゲルパーミエーションクロマトグラフィーを使用し、測定する。

上記の測定および上記条件でクレイを入れずに同様の測定を行い、下式に従って、クレイ粒子に対する吸着量を算出する。

クレイ粒子に対する吸着量 = [クレイを投入した時のポリマーピークの面積] / [クレイなしの系でのポリマーピークの面積] × 100 (%)

クレイ粒子への吸着量は、クレイ粒子への吸着能の程度を示す。マレイン酸系共重合体が洗濯時に泥汚れを吸着することで、泥の粒子が負に帯電する。繊維はマイナスに帯電しているので、静電的な反発作用によって、泥は繊維から疎外され、クレイは繊維から引き剥がされる。但し、過度に吸着すると、泥汚れの再付着が起こり洗浄力が低下する。したがって、以下に示すように最適範囲のクレイへの吸着量を示すものが、泥汚れの洗浄に対して最適となる。

40%以上60%以下…クレイに対する吸着量が非常に最も適している。

30%以上70%以下…クレイに対する吸着量が最も適している。

20%以上90%以下…クレイに対する吸着量が適している。

90%超～95%以下、10%以上～20%未満

…クレイに対する吸着量が不適。

95%超、10%未満…クレイに対する吸着量が非常に不適。

本発明のマレイン酸系共重合体のゲル化性も、前記で説明した測定条件での吸光度測定値で定義される。

一般に、ゲル化性の高いポリマーは洗濯液中で不溶化し易く、特に高硬度水を使用した時に、洗浄力の低下が著しくなる。洗剤組成物に含まれるマレイン酸系共重合体の高い洗浄力を維持するためには、ゲル化性が低い方がよく、ゲル化性を0.2以下とすることが好ましい。

ゲル化性は、カルシウムイオン存在下でのポリマーの沈澱のしやすさを評価した数値であり、カルシウムイオン存在下でポリマーを加熱した時の白濁の程度をUVの吸光度で測定したものである。この数字が大きい程、ポリマー溶液の濁りが大きく、カルシウムイオン存在下でポリマーが多量に沈澱していることを示す。

ゲル化性の指標を以下に示す。下記の数値が小さい程、洗剤ビルダーとして高性能であることを示す。

0.1以下 …非常にゲル化しにくい。

0.1超～0.2以下…ゲル化しにくい。

0.2超～0.4以下…ゲル化しやすい。

0.4超 …非常にゲル化しやすい。

本発明の洗剤組成物は、マレイン酸系共重合体と前記

で説明した界面活性剤とを含んでいる。洗剤組成物中のマレイン酸系共重合体の配合量は0.1～20重量%であり、界面活性剤の配合量は5～70重量%であるのが好ましい。マレイン酸系共重合体の配合量は0.5～15重量%であり、界面活性剤の配合量は20～60重量%であるのがさらに好ましい。

本発明のマレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物に、界面活性剤および必要に応じて前記で説明した酵素を配合することもできる。

本発明のマレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物には、必要に応じて、公知のアルカリビルダー、キレートビルダー、再付着防止剤、蛍光剤、漂白剤、香料等の洗剤組成物に常用される成分を配合してもよい。また、ゼオライトを配合してもよい。アルカリビルダーとしては、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を用いることができる。キレートビルダーとしては、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、EDTA (エチレンジアミン四酢酸)、DTPA (ジエチレントリアミン六酢酸)、クエン酸等を必要に応じて使用することができる。

本発明のマレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物は、カルシウムイオンに対する安定度定数およびクレイに対する吸着量が規定されているため、泥汚れと繊維との間の結合を外し、泥汚れを繊維から引き剥がし、再度、繊維に付着しないようにすることができる。

〔マレイン酸系共重合体の製造方法〕

本発明のマレイン酸系共重合体の製造方法は、マレイン酸および/またはその塩 (A) を濃度が35重量%以上になるように反応容器に仕込むマレイン酸仕込工程と、前記仕込み工程後に、過酸化水素を、前記マレイン酸および/またはその塩 (A) に対して3～20重量%となるように前記反応容器に投入する過酸化水素投入工程と、前記仕込み工程後に、水溶性エチレン性不飽和単量体 (B) を、(A) / (B) = 95/5～5/95 (モル比) となるように反応開始後30～500分以内に前記反応容器に投入し、かつ、前記過酸化水素投入工程の完了よりも10～300分遅く終了する単量体投入工程と、前記マレイン酸および/またはその塩 (A) および水溶性エチレン性不飽和単量体 (B) の重合を水系で行う重合工程と、を含んでいる。

マレイン酸系共重合体を製造する際に使用されるマレイン酸 (塩) は、マレイン酸、マレイン酸モノアルカリ金属塩、マレイン酸ジアルカリ金属塩のいずれのタイプのものであってもよい。これらの2種類以上の混合物であってよい。また、マレイン酸は、無水マレイン酸を反応容器中で加水分解したものでもよい。マレイン酸モノアルカリ金属塩およびマレイン酸ジアルカリ金属塩は、マレイン酸および/または無水マレイン酸を反応容器中で、アルカリ金属、アルカリ金属の水酸化物等と反応させて得られたものでもよい。

重合開始時のマレイン酸 (塩) 濃度は、重合性の向上

を図り、マレイン酸系共重合体のカルシウムイオン捕捉能およびカルシウムイオン安定度定数の向上を図るために、35重量%以上とするのが好ましい。重合開始時のマレイン酸（塩）濃度を、より好ましくは45重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上とするのがよい。

本発明の製造方法で得られるマレイン酸系共重合体のカルシウムイオン捕捉能およびクレイ分散能の向上を図り、カルシウムイオン安定度定数およびクレイへの吸着量の最適化を図るために、マレイン酸（塩）と水溶性エチレン性不飽和単量体の使用割合は、マレイン酸（塩）／水溶性エチレン性不飽和単量体＝95/5～5/95（モル比）であるのが好ましく、90/10～20/80の使用割合がさらに好ましく、70/30～40/60の使用割合が最も好ましい。95/5～5/95の範囲外の使用割合で得られたマレイン酸系共重合体では、カルシウムイオン捕捉能およびクレイ分散能が低下する可能性があり、カルシウムイオン安定度定数およびクレイへの吸着量が低下するおそれがある。

マレイン酸（塩）の使用量の70重量%以上が、反応前の反応容器に仕込まれているのが好ましい。重合終了後の残存マレイン酸（塩）の低減、重合体のカルシウムイオン捕捉能向上をはかり、カルシウムイオン安定度定数を好ましい範囲にするために、マレイン酸（塩）の使用量の90重量%以上が反応開始前の反応容器に仕込まれているとより好ましく、100重量%が仕込まれていると最も好ましい。マレイン酸（塩）の使用量の70重量%未満しか反応前に反応容器に仕込まれていないと、重合終了後の残存マレイン酸が増加することがある。

水溶性エチレン性不飽和単量体は、水溶性を有するエチレン性不飽和単量体であれば、特に制限はなく、前記に例示した水溶性エチレン性不飽和単量体が好ましい。水溶性エチレン性不飽和単量体の溶解度が、100℃の水100gにおいて、5g以上であるとさらに好ましい。

水溶性エチレン性不飽和単量体の使用量の70重量%以上が、マレイン酸（塩）を仕込んだ後に、反応開始後30～500分で反応容器内に投入されるのが好ましい。残りの30重量%未満は重合前に反応容器内に投入されていてもよい。また、重合前に反応容器内に投入することなく、水溶性エチレン性不飽和単量体の全使用量を、反応開始後30～500分以内に反応容器内に投入するのが好ましい。水溶性エチレン性不飽和単量体の30重量%以上を反応前に投入すると、得られるマレイン酸系共重合体の分子量分布が広がり、また、ブロックポリマー化した不均一な重合体となるため、クレイ分散能が低下し、クレイ粒子への吸着量が低下することがある。

マレイン酸系共重合体を製造する際、水溶性重合開始剤として過酸化水素が用いられる。過酸化水素はマレイン酸（塩）を仕込んだ後に反応容器に投入される。過酸化水素の使用量はマレイン酸（塩）（A）に対して3～20重量%が好ましい。過酸化水素の使用量が3重量%未

満では、残存マレイン酸が増加し、得られるポリマーの分子量が高くなり過ぎ、クレイ分散能およびクレイ粒子への吸着量が低下するため好ましくない。クレイ分散能の向上およびクレイ粒子への吸着量を最適化させる観点からは、5重量%を超える過酸化水素を用いることがより好ましい。一方、過酸化水素の使用量が20重量%を超えると、重合終了時の残存過酸化水素が多量となり過ぎる。

生産設備の簡素化、低コスト化、重合終了時の残存過酸化水素の低減効果の観点から、前記過酸化水素の投入を水溶性エチレン性不飽和単量体の投入終了より10～30分早く終了させ、水溶性エチレン性不飽和単量体の投入を、過酸化水素の投入より10～300分遅く終了させるのが好ましい。このようにして、マレイン酸（塩）および水溶性エチレン性不飽和単量体の重合を水系で行うと、マレイン酸系共重合体得られる。

反応液中の残存過酸化水素をさらに低減するために、例えば、次の①または②の過酸化水素の投入方法を行ってもよい。

①過酸化水素の投入速度を経時的に漸減する。例えば、投入初期の投入速度に対し、投入終了直前の投入速度が0.5倍以下、好ましくは0.1倍以下となるように直線的に投入速度を減少させる。

②重合の初期（重合時間全体の3分の2の期間）に、過酸化水素の全投入量の70～99%を投入し、重合後期（残り3分の1の期間）に残りの過酸化水素を投入する。

上記の製造条件により、重合終了後に残存する過酸化水素の濃度を反応液全量に対して2重量%以下、より好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下とすることができる。また、重合終了後の残存マレイン酸量を反応液全量に対して3重量%以下、より好ましくは1重量%以下とすることができる。残存マレイン酸量が3重量%を超えると、冬季寒冷地でマレイン酸の結晶が析出するといった問題が起きる可能性がある。

水溶性エチレン性不飽和単量体が短時間で投入されると、得られるマレイン酸系共重合体の分子量分布が狭くなり、クレイ分散性能が向上し、クレイ粒子への吸着量も最適化され、ゲル化性も低下するため好ましい。生産性を向上させるためにも、水溶性エチレン性不飽和単量体が短時間で投入されるとよい。水溶性エチレン性不飽和単量体の投入時間を30～180分とするのがさらに好ましく、これにより得られるマレイン酸系共重合体のクレイ分散性能がいつそう向上し、クレイ粒子への吸着量が最適となる。しかしながら、水溶性エチレン性不飽和単量体の投入時間が30分未満であると、重合終了後の残存マレイン酸量の増加したり、多量の反応熱が短時間に放出され、除熱が困難になる可能性がある。

また、過酸化水素の投入時間は20～170分とするのが好ましく、これにより得られるマレイン酸系共重合体のクレイ分散性能がいつそう向上し、クレイ粒子への吸着

量が最適化される。

本発明の製造方法で、さらに使用される水溶性重合性開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；2,2'-アゾビス（2-アミジプロパン）塩酸塩；4,4'-アゾビス-4-シアノバレリン酸、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸、過コハク酸、ジ第3級ブチルパーオキシド、第3級ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物が挙げられる。これらの群から選ばれる2種以上の混合物を使用することもできる。中でも、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩が好ましく、これにより得られるマレイン酸系共重合体のカルシウムイオン捕捉能が向上し、カルシウムイオン安定度定数が最適化され、クレイ粒子への吸着量が改善される。なお、このような水溶性重合性開始剤は、マレイン酸（塩）が仕込まれた後に反応容器に投入される。

重合反応時のpHは、任意の値を選ぶことができる。重合中のpHを調整してもよい。重合中のpH調整に用いる中和用塩基性化合物としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩；アンモニア；モノメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、第2級ブタノールアミン等のアルカノールアミン類；ピリジンを挙げることができる。これらの群から選ばれる2種以上の混合物を使用することもできる。重合開始時のpHを2以下とし、重合の進行に伴ってpHを上昇させ、かつ、重合中の中和度を20%未満に維持するように重合するのが好ましい。これは、特にクレイ分散能の向上に有効であり、クレイへの吸着量の最適化が図られる。重合中の中和度が20%以上であると、共重合体の分子量分布が大きくなるという問題が生じる。

また、多価金属イオンの存在下で重合すると、重合終了後の反応液中の残存マレイン酸量の低減、マレイン酸系共重合体の分子量分布を狭くすることができる。しかも、クレイ分散能も向上させることができるので好ましい。使用できる有効な多価金属イオンとしては、鉄イオン、バナジウム原子含有イオン、銅イオンが挙げられる。中でも、多価金属イオンとしては、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{+} 、 Cu^{2+} 、 V^{+} 、 V^{3+} 、 VO^{2+} が好ましく、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 VO^{2+} がより好ましい。これらの多価金属イオンの群から選ばれる2種以上を使用することができる。

多価金属イオンの濃度としては、反応液全量に対して0.1~100ppmが好ましい。0.1ppm未満では効果がほとんど見られず、100ppmを超えて使用した場合は、得られた

マレイン酸系共重合体の着色が大きく、洗剤組成物として使用できないことがある。

多価金属イオンの供給形態については特に制限はなく、重合反応系内でイオン化するものであれば、どのような金属化合物、金属であってもよい。このような金属化合物、金属としては、例えば、オキシ三塩化バナジウム、三塩化バナジウム、シュウ酸バナジウム、硫酸バナジウム、無水バナジン酸、メタバナジン酸アンモニウム、硫酸アンモニウムハイポバナダス $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、硫酸アンモニウムバナダス $[(\text{NH}_4)_5\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 、酢酸銅（II）、臭化銅（II）、銅（II）アセチルアセテート、塩化第二銅、塩化銅アンモニウム、炭酸銅、塩化銅（II）、クエン酸銅（II）、ギ酸銅（I）、水酸化銅（II）、硝酸銅、ナフテン酸銅、オレイン酸銅（II）、マレイン酸銅、リン酸銅、硫酸銅（I）、塩化第1銅、シアン化銅（I）、ヨウ化銅、酸化銅（I）、チオシアン酸銅、鉄アセチルアセナート、クエン酸鉄アンモニウム、シュウ酸第二鉄アンモニウム、硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸第二鉄アンモニウム、クエン酸鉄、フマル酸鉄、マレイン酸鉄、乳酸第一鉄、硝酸第二鉄、鉄ペンタカルボニル、リン酸第二鉄、ピロリン酸第二鉄等の水溶性金属塩；五酸化バナジウム、酸化銅（II）、酸化第一鉄、酸化第二鉄などの金属酸化物；硫化銅（II）、硫化鉄などの金属硫化物；その他銅粉末、鉄粉末を挙げることができる。

このような金属化合物、金属を反応容器に仕込むのは、反応が終了するまでであればいつでもよいが、好ましくは反応開始前に反応容器に仕込まれる。

〔マレイン酸系共重合体の用途〕

前記で詳しく説明したマレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物は、好ましくは、前記製造方法で得られたマレイン酸系共重合体を含んでいる。

本発明の無機顔料分散剤は、前記マレイン酸系共重合体の少なくとも1つを含む。また、無機顔料分散剤は、本発明の製造方法で得られたマレイン酸系共重合体を含むものでもよい。いずれの場合でも、紙コーティングに用いられる重質ないしは軽質炭酸カルシウム、クレイの無機顔料の分散剤として良好な性能を発揮する。本発明の無機顔料分散剤は、本発明のマレイン酸系共重合体のみからなっているもよいが、他の配合剤として、重合リン酸およびその塩、ホスホン酸およびその塩、ポリビニルアルコールを用いてもよい。従来の無機顔料分散剤の代わりに、本発明の無機顔料分散剤を無機顔料に少量添加して水中に分散することにより、低粘度でしかも高流動性を有し、かつ、それらの性能の経日安定性が良好な、たとえば、高濃度炭酸カルシウムスラリーのような、高濃度無機顔料スラリーを製造することができる。本発明の無機顔料分散剤の使用量は、無機顔料100重量部に対して0.05~2.0重量部の割合が好ましい。

本発明の水処理剤は、前記マレイン酸系共重合体の少

なくとも1つを含む。また、水処理剤は、本発明の製造方法で得られたマレイン酸系共重合体を含むものでもよい。いずれの場合でも、冷却水循環系、ボイラー水循環系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等でのスケール防止に有用であり、マレイン酸系共重合体を単独で水処理剤として使用しても良いが、重合リン酸塩、ホスホン酸塩、防食剤、スライムコントロール剤、キレート剤を配合した組成物とすることもできる。

本発明の繊維処理剤は、本発明の繊維処理剤は、染色剤、過酸化剤および界面活性剤からなる群より選ばれた少なくとも1つと、前記マレイン酸系共重合体の少なくとも1つまたは本発明の製造方法で得られたマレイン酸系共重合体とを含んでなるものであり、繊維処理における精練、染色、漂白、ソーピングの工程で使用することができる。染色剤、過酸化剤および界面活性剤としては繊維処理剤に通常使用されるものが挙げられる。マレイン酸系共重合体と、染色剤、過酸化剤および界面活性剤からなる群より選ばれた少なくとも1つとの比率は、たとえば、繊維の白色度、色むら、染色けんろう度の向上のためには、マレイン酸系共重合体1重量部に対して、染色剤、過酸化剤および界面活性剤からなる群より選ばれた少なくとも1つを0.1~100重量部という割合で配合される。本発明の繊維処理剤を使用できる繊維は特に限定されないが、たとえば、木綿、麻等のセルロース系繊維；ナイロン、ポリエステル等の化学繊維；羊毛、絹糸等の動物性繊維；人絹等の半合成繊維およびこれらの織物および混紡品が挙げられる。

本発明の繊維処理剤を精練工程に適用する場合は、本発明のマレイン酸系共重合体と、アルカリ剤および界面活性剤とを配合することが好ましい。漂白工程に適用する場合は、本発明のマレイン酸系共重合体と、過酸化剤と、アルカリ性漂白剤の分解抑制剤としての珪酸ナトリウム等の珪酸系薬剤とを配合するのが好ましい。

本発明のマレイン酸系共重合体は、洗剤組成物の洗浄力を強化するために重要な、カルシウムイオン捕捉能およびクレイ分散能に優れ、ゲル化性が低い、しかも、バランスのとれたものであるため、洗剤組成物として泥汚れ、油汚れの両方に対してバランスのとれた優れた性能を発揮できる。

本発明のマレイン酸系共重合体は、また、洗剤組成物の洗浄力を強化するために重要な、カルシウムイオンに対する安定度定数およびクレイに対する吸着量が最適で、ゲル化性が低い。このために、洗剤組成物として泥汚れに対して優れた性能を発揮できる。

本発明のマレイン酸系共重合体の製造方法において、重合仕込み時のマレイン酸（塩）の比率を大きくしたり、反応開始時の濃度を高めにすることによって、重合初期のマレイン酸（塩）の反応率が高くなり、カルシウムイオン捕捉能およびカルシウムイオン安定度定数も高くなる。また、水溶性重合開始剤として、さらに、過硫

酸ナトリウムを使用すると、マレイン酸の共重合性が向上するために、カルシウムイオン捕捉能およびカルシウムイオン安定度定数は高くなる。

また、水溶性エチレン性不飽和単量体の投入を、反応を暴走させない程度の短時間で行うことによって、得られるマレイン酸系共重合体の分子量分布を狭くなり、クレイ分散能は高くなり、クレイに対する吸着量が最適化され、ゲル化性も低下する。

さらに、水溶性エチレン性不飽和単量体よりも過酸化水素の投入を、早く終了させることによって、重合終了時に、反応液中の過酸化水素量を極力減らすことができ、分子量分布の狭い重合体得られ、ゲル化性が低減する。これは、重合体の高分子量部分へマレイン酸を均等に導入し、低分子量重合物の量を低減でき、分子量分布の狭い重合体得られるためと考えられる。水溶性エチレン性不飽和単量体の投入を、反応を暴走させない程度の短時間で行うと、重合反応全体の反応効率を上げることができる。また、多価金属イオンを重合反応系に存在させることによって、重合終了時に、反応液中の残存するマレイン酸を十分に抑制して反応効率が高くなり、得られるマレイン酸系共重合体の分子量分布を狭くすることができる。

本発明の製造方法で得られるマレイン酸系共重合体は、前述のような優れた性能を有し、残存開始剤および残存単量体量が少ないため、洗剤組成物、無機顔料分散剤、水処理剤および繊維処理剤に好適に使用される。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、「%」および「部」は、それぞれ「重量%」および「重量部」を示す。また、「単量体」は「マレイン酸（塩）」を示す。

（実施例1-1）

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた容量1リットルの四つ口フラスコに無水マレイン酸196部（マレイン酸として232部）、脱イオン水110.7部、水酸化ナトリウム48%水溶液333.3部（重合初期固形分濃度50%）を仕込んだ後、攪拌しながら該水溶液を常圧下で沸騰温度まで昇温した。次に、攪拌下に35%過酸化水素水75.5部（8.26重量%対マレイン酸（塩）（A））を120分におわたって、連続的に滴下し、60%アクリル酸水溶液102.86部（マレイン酸/アクリル酸=7/3モル比）を150分におわたって、連続的に滴下し、重合反応を完了した。（重合開始時単量体濃度50%）

得られたマレイン酸系共重合体（1-1）の重量平均分子量および残存マレイン酸量の測定をゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて行ない結果を表3に示す。なお、カラムは旭化成アサヒバックGFA-7MFを用い、溶離液には、0.5%リン酸水溶液を用いた。

分子量標準サンプルとしては、ポリアクリル酸ソーダ

標準サンプル（創和科学（株）製）を用いた。

下記の条件で調製した炭酸カルシウム水溶液に、下記の条件下で、ポリマーを添加し攪拌して、この攪拌前後における炭酸カルシウム水溶液中のカルシウムイオン濃度を、オリオン社製イオンアナライザー（EA920）を用いオリオン社製カルシウム電極（93-20）により測定し、攪拌前後の濃度差から、ポリマーが捕捉したカルシウムイオン量を炭酸カルシウム換算mg数で求め、その数値を、このポリマーのカルシウムイオン捕捉能とした。

カルシウムイオン捕捉能測定条件：

容器 : 100cc ビーカー
液 : Ca^{2+} $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 水溶液 50cc
ポリマー : 10mg（固形分換算）
温度 : 25℃
攪拌時間 : 10分間（スターラー使用）

以下の条件で調製したポリマー溶液にクレイを添加し、攪拌、静置した後に測定して得られた吸光度をもって、このポリマーのクレイ分散能とした。数値が大きい程、クレイ分散能が高いことを意味する。

クレイ分散能測定条件：

容器 : 100cc メスシリンダー
ポリマー溶液 : 0.5%（固形分換算）ポリマー水溶液 1cc + 上水（姫路市水）100g
クレイ : アマゾンクレイ 1.0g
攪拌時間 : 10分間（マグネチックスターラー使用）

静置時間 : 18時間
測定方法 : メスシリンダーの最上部10ccをサンプリングし、1cmセルを使用して、UV380nmにおける吸光度（ABS）を測定し、その数値をもってクレイ分散能とした。

以下の条件で調製した CaCl_2 試験液に、下記の条件で、ポリマーを添加し、ゲル化させた後、試験液の吸光度を測定し、得られた数値をもって、このポリマーのゲル化性とした。数値が大きい程、ゲル化性が高いことを意味する。

ゲル化性測定条件：

容器 : 500cc トールビーカー
ポリマー : 対試験液 40ppm（固形分換算）
試験液 : CaCl_2 400ppm 溶液 400g
温度 : 50℃
pH : 8
静置時間 : 1時間
測定方法 : スターラーを使用して溶液を5分間攪拌後、サンプリングし、50mmセルを使用して、UV380nmにおける吸光度（ABS）を測定した。

（実施例1-2）

35%過酸化水素の滴下時間を150分とし、滴下速度を1.5cc/minから0.1cc/minまで漸時直線的に低下させながら投入を行なった以外は、実施例1-1と全く同様にし

て重合を行い、実施例1-1と同様に分析を行い、結果を表3に示す。（重合開始時単量体濃度50%）

（実施例1-3）

35%過酸化水素の滴下時間を150分とし、初期60分間で65.0部の35%過酸化水素水を連続的に投入し、その後、90分間で10.5部の35%過酸化水素水を連続的に投入した以外は、実施例1-1と全く同様に重合を行ない、実施例1-1と同様に分析を行い、結果を表3に示す。（重合開始時単量体濃度50%）

10 （実施例1-4）

15%過硫酸ナトリウム水溶液38.1部（2g/仕込単量体1モル）を重合開始後、50分から150分の間にかけて連続的に滴下した以外は、実施例1-1と全く同様に重合を行い、実施例1-1と同様に分析を行い、結果を表3に示す。（重合開始時単量体濃度50%）

（実施例1-5～1-11）

60%アクリル酸水溶液の代わりに表1、表2、表4に記載の水溶性エチレン性不飽和単量体（B）を用いた以外は、実施例1-1と全く同様に重合を行い、実施例1-1と同様に分析を行い、結果を表3、表6に示す。（重合開始時単量体濃度50%）

（実施例1-12～1-14）

水溶性エチレン性不飽和単量体（B）として60%アクリル酸水溶液を表4に記載の量を用い、15%過硫酸ナトリウム水溶液38.1部を重合開始後50分から150分の間にかけて連続的に滴下した以外は、実施例1-1と全く同様に重合を行い、実施例1-1と同様に分析を行い、結果を表6に示す。（重合開始時単量体濃度50%）

（実施例1-15）

水酸化ナトリウム48%水溶液の量を50部とし、硫酸第1鉄アンモニウム塩6水和物0.04部仕込んだ以外は、実施例1-1と全く同様に重合を行い、実施例1-1と同様に分析を行い、結果を表6に示す。（重合開始時単量体濃度68.7%）

（実施例1-16～1-19）

60%アクリル酸水溶液の量及び過酸化水素の使用量を表4、表5に記載の量とした以外は、実施例1-15と全く同様に重合を行い、実施例1-1と同様に分析を行ない、結果を表6に示す。（重合開始時単量体濃度68.7%）

（実施例1-20）

35%過酸化水素水の使用量を45.7部（5.0重量%対マレイン酸（塩）（A））を重合開始時点から60分間にわたって連続的に滴下し、15%過硫酸ナトリウム水溶液26.7部（1g/仕込み単量体1モル）を重合開始後、60～150分の間にかけて連続的に滴下し、60%アクリル酸水溶液102.86部に代わりに、80%アクリル酸水溶液180.3部（マレイン酸/アクリル酸=5/5モル比）を150分間にわたって連続的に滴下した以外は、実施例1-1と全く同様に重合を行い、実施例1-1と同様に分析を行

ない、結果を表 6 に示す。(重合開始時単量体濃度 50%)

(実施例 1-21)

実施例 1-20において、35%過酸化水素水の投入時間を重合開始時点から、80分間とし、15%過硫酸ナトリウム水溶液の投入時間を80~150分とした以外は、実施例 1-20と全く同様にして、重合を行い、実施例 1-1 と同様に分析を行ない、結果を表 6 に示す。(重合開始時単量体濃度 50%)

(実施例 1-22)

実施例 1-20において、35%過酸化水素水の投入量を 57.1部 (6.25重量%対単量体) とし、15%過硫酸ナトリウム

処理条件：イオン交換水 1 リットル

ポリマー 50 g

(実施例 1-24, 1-25)

実施例 1-21, 1-22 で得られたマレイン酸系共重合体 (1-21), (1-22) を実施例 1-23 と同様の処理を※

表

* ウム水溶液 33.3部 (1.5g/仕込み単量体 1 モル) とし、80%アクリル酸水溶液の投入量を 120部 (マレイン酸/アクリル酸=6/4モル比) とした以外は、実施例 1-20 と全く同様にして、重合を行い、実施例 1-1 と同様に分析を行ない、結果を表 6 に示す。(重合開始時単量体濃度 50%)

(実施例 1-23)

実施例 1-20 で得られたマレイン酸系共重合体 (1-20) を分画分子量 1000 の透析膜 (家田貿易製スペクトラポア 6) を使用し、低分子量成分の除去を行うことにより、マレイン酸系共重合体 (1-23) を得た。実施例 1-1 と同様に分析を行い、結果を表 6 に示す。

容器 1 リットルビーカー

処理時間 2 4 時間

※ 行うことにより、マレイン酸系共重合体 (1-24),

(1-25) を得た。実施例 1-1 と同様に分析を行い、結果を表 6 に示す。

1

実施例	マレイン酸系共重合体	水溶性エチレン性不飽和単量体(B) 〔部〕	マレイン酸と(B)のモル比 (A)/(B)	初期投入 48%NaOH 〔部〕 (中和度%)	35%過酸化水素水 (対マレイン酸(塩) (A)重量%)	その他開始剤	重合開始時単量体濃度 〔%〕	(B)の滴下時間 〔分〕	過酸化水素水滴下時間 〔分〕	備考
1-1	(1-1)	60%アクリル酸水溶液 [102.86部]	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	—	50%	150分	120分	—
1-2	(1-2)	60%アクリル酸水溶液 [102.86部]	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	—	50%	150分	150分	過酸化水素水滴下速度を漸時直線的に1.5~0.1cc/minに低下
1-3	(1-3)	60%アクリル酸水溶液 [102.86部]	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	—	50%	150分	150分	初期60分で過酸化水素水60部を滴下した
1-4	(1-4)	60%アクリル酸水溶液 [102.86部]	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	15%NAPSを重合開始後50分から150分の間に滴下した
1-5	(1-5)	60%アクリル酸水溶液 [122.7部]	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	—	50%	150分	120分	—

15%NAPSは15%過硫酸ナトリウム水溶液を示す。

表

2

実施例	マレイン酸系共重合体	水溶性エチレン性不飽和単量体(B) 〔部〕	マレイン酸と(B)のモル比(A)/(B)	初期投入48%NaOH 〔部〕 (中和度%)	35%過酸化水素水(対マレイン酸(塩)(A)重量%)	その他開始剤	重合開始時単量体濃度〔%〕	(B)の滴下時間〔分〕	過酸化水素水滴下時間〔分〕	備考
1-6	(1-6)	60%アクリル酸水溶液 〔286.3部〕	50/50	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	—	50%	150分	120分	—
1-7	(1-7)	20%2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロパンスルホン酸ソーダ水溶液〔922部〕+60%アクリル酸水溶液〔102.86部〕	53.8/46.2	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	—	50%	150分	120分	—
1-8	(1-8)	イソブレンオールEO5モル付加物〔102.86部〕+60%アクリル酸水溶液〔102.86部〕	53.8/46.2	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	—	50%	150分	120分	—
1-9	(1-9)	アリルアルコール〔49.6部〕+60%アクリル酸水溶液〔102.86部〕	53.8/46.2	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	—	50%	150分	120分	—
1-10	(1-10)	30%アクリル酸ソーダ 〔268.2部〕	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	—	50%	150分	120分	—

表

3

実施例	マレイン酸系共重合体	分子量	Ca ²⁺ 捕捉能 (mgCaCO ₃ /g)	重合終了時の過酸化水素濃度 (%)	残存マレイン酸量 (%)	クレイ分散能	ゲル化性
1-1	(1-1)	3000	360	0.5	1.2	1.5	0.13
1-2	(1-2)	2800	350	1.2	1.3	1.4	0.12
1-3	(1-3)	3200	380	0.9	1.5	1.3	0.13
1-4	(1-4)	2800	380	0.7	0.5	1.4	0.11
1-5	(1-5)	2500	300	0.3	1.5	1.4	0.11
1-6	(1-6)	3500	320	0.6	0.5	1.5	0.11
1-7	(1-7)	3500	310	0.7	0.8	1.5	0.09
1-8	(1-8)	3200	300	0.3	0.5	1.5	0.09
1-9	(1-9)	3800	320	0.5	0.4	1.6	0.10
1-10	(1-10)	4000	350	0.9	1.8	1.5	0.13

表

4

実施例	マレイン酸系共重合体	水溶性エチレン性不飽和単量体(B) 〔部〕	マレイン酸と(B)のモル比 (A)/(B)	初期投入 48%NaOH 〔部〕 (中和度%)	35%過酸化水素水 (対単量体重量%)	その他開始剤	重合開始時単量体濃度 〔%〕	(B)の滴下時間 〔分〕	過酸化水素水滴下時間 〔分〕	備考
1-11	(1-11)	30%アクリル酸ソーダ 〔625.8部〕	50/50	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	—	50%	150分	120分	—
1-12	(1-12)	60%アクリル酸水溶液 〔160部〕	60/40	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	15%NAPSを重合開始後50分から150分の間に滴下した
1-13	(1-13)	60%アクリル酸水溶液 〔240部〕	50/50	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	15%NAPSを重合開始後50分から150分の間に滴下した
1-14	(1-14)	60%アクリル酸水溶液 〔360部〕	40/60	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	15%NAPSを重合開始後50分から150分の間に滴下した
1-15	(1-15)	60%アクリル酸水溶液 〔102.86部〕	70/30	50部 (15%)	75.5部 (10.78%)	—	68.7%	150分	120分	硫酸第1鉄アンモニウム塩6水和物を0.04部加えた
1-16	(1-16)	60%アクリル酸水溶液 〔160部〕	60/40	50部 (15%)	75.5部 (10.78%)	—	68.7%	150分	120分	硫酸第1鉄アンモニウム塩6水和物を0.04部加えた

表

5

実施例	マレイン酸系共重合体	水溶性エチレン性不飽和単量体(B) 〔部〕	マレイン酸と(B)のモル比 (A)/(B)	初期投入 48%NaOH 〔部〕 (中和度%)	35%過酸化水素水 (対単量体重量%)	その他開始剤	重合開始時単量体濃度 〔%〕	(B)の滴下時間 〔分〕	過酸化水素水滴下時間 〔分〕	備考
1-17	(1-17)	60%アクリル酸水溶液 〔240部〕	50/50	50部 (15%)	75.5部 (10.78%)	—	68.7%	150分	120分	硫酸第1鉄アンモニウム塩6水和物を0.04部加えた
1-18	(1-18)	60%アクリル酸水溶液 〔560部〕	30/70	50部 (15%)	75.5部 (10.78%)	—	68.7%	150分	120分	硫酸第1鉄アンモニウム塩6水和物を0.04部加えた
1-19	(1-19)	60%アクリル酸水溶液 〔960部〕	20/80	50部 (15%)	75.5部 (10.78%)	—	68.7%	150分	120分	硫酸第1鉄アンモニウム塩6水和物を0.04部加えた
1-20	(1-20)	80%アクリル酸水溶液 〔180.3部〕	50/50	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 26.7部	50%	150分	60分	15%NAPSを重合開始後50分から150分の間に滴下した
1-21	(1-21)	80%アクリル酸水溶液 〔180.3部〕	50/50	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 26.7部	50%	150分	80分	15%NAPSを重合開始後80分から150分の間に滴下した
1-22	(1-22)	80%アクリル酸水溶液 〔120部〕	60/40	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 33.3部	50%	150分	60分	15%NAPSを重合開始後50分から150分の間に滴下した

表

6

実施例	マレイン酸系共重合体	分子量	Ca ²⁺ 捕捉能 (mgCaCO ₃ /g)	重合終了時の過酸化水素濃度 (%)	残存マレイン酸量 (%)	クレイ分散能	ゲル化性
1-11	(1-11)	4500	350	1.2	1.7	1.4	0.13
1-12	(1-12)	4200	340	0.53	0.8	1.5	0.13
1-13	(1-13)	4800	360	0.4	0.4	1.3	0.12
1-14	(1-14)	5800	340	0.6	0.3	1.3	0.15
1-15	(1-15)	2800	330	0.18	1.1	1.4	0.11
1-16	(1-16)	3800	340	0.15	1.2	1.3	0.11
1-17	(1-17)	5000	360	0.18	0.8	1.4	0.12
1-18	(1-18)	8000	330	0.21	0.4	1.4	0.15
1-19	(1-19)	12000	320	0.23	0.2	1.2	0.19
1-20	(1-20)	12000	410	0.31	1.2	1.5	0.14
1-21	(1-21)	22000	430	0.45	2.5	1.3	0.17
1-22	(1-22)	8000	400	0.55	2.0	1.4	0.14
1-23	(1-23)	16000	470	—	0.1	1.8	0.15
1-24	(1-24)	25000	480	—	0.2	1.5	0.16
1-25	(1-25)	12000	430	—	0.4	1.5	0.16

(実施例 2-1)

温度系、攪拌機および還流冷却器を備えた容量 1 リットルの四つ口フラスコに無水マレイン酸 196 部（マレイン酸として 232 部）、脱イオン水 110.7 部、水酸化ナトリウム 48% 水溶液 333.3 部（重合初期固形分濃度 50%）を仕込んだ後、攪拌しながら該水溶液を常圧下で沸騰温度まで昇温した。次に、攪拌下に 35% 過酸化水素 75.5 部（8.26 重量% 対マレイン酸（塩）（A））を 0～60 分にわたって、連続的に滴下し、60% アクリル酸水溶液 102.86 部（マレイン酸/アクリル酸=7/3 モル比）を 0～150 分にわたって、連続的に滴下し、15% 過硫酸ナトリウム水溶液 38.1 部を重合開始後 60～150 分にわたって連続的に滴下し、重合反応を完了した。（重合開始時単量体濃度 50%）

実施例 1-1 と同様にして、得られたマレイン酸系共重合体（2-1）の重量平均分子量および残存マレイン酸量の測定をゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて行ない結果を表 9 に示す。

本発明の洗剤組成物に含まれるマレイン酸系共重合体のカルシウムイオンの安定度定数は、下記に示す測定条件で得られる数値を式 1 に代入して得られる数値として定義される。

(1) 0.002mol/L、0.003mol/L、0.004mol/L の各濃度のカルシウムイオン溶液を調製し（CaCl₂ 使用）、100cc ビーカーへ 50g 投入する。

(2) マレイン酸系共重合体 50mg（固形分換算）を投入

する。

(3) pH を 10 に調整する。

(4) カルシウムイオン電極安定剤として、NaCl 0.15 g を加える。

(5) カルシウムイオン電極を用いて、遊離のカルシウムイオン濃度を測定する。

遊離のカルシウムイオン濃度：[Ca]、固定化されたカルシウムイオン濃度：[CaS]、遊離のキレートサイト：[S]、キレートサイト数：[SO]、安定度定数：Log K とすると、[Ca][S]/[CaS]=1/K、[S]=[SO]-[CaS] となる。従って、[Ca]/[CaS]=1/[SO]・[Ca]+1/[SO]・K となる。

従って、[Ca]/[CaS] を縦軸に、[Ca] を横軸にプロットし、傾きと切片から、[SO]、K、Log K を計算により求めた。

本発明の洗剤組成物に含まれるマレイン酸系共重合体のクレイ粒子への吸着量は、下記に示す測定法での測定値から算出される数値として定義される。

クレイ粒子への吸着量測定条件：

容器：100cc メスシリンダー

ポリマー溶液：0.5%（固形分換算）ポリマー水溶液 1cc + 上水（姫路市水）100g

クレイ：アマゾンクレイ 1.0g

攪拌時間：10 分間（マグネチックスターラー使用）

静電時間：18 時間

測定方法 : メスシリンダーの最上部10ccをサンプリングし、上澄み液をろ過し、前記のゲルパーミエーションクロマトグラフィーを使用し、測定した。

上記の測定値および上記条件でクレイを入れない条件にて同様の測定を行い、下式に従って、クレイ粒子に対する吸着量を算出した。

クレイ粒子に対する吸着量 = [クレイを投入した時のポリマーピークの面積] / [クレイなしの系でのポリマーピークの面積] × 100 (%)

40%以上60%以下…クレイに対する吸着量が非常に最も適している。

30%以上70%以下…クレイに対する吸着量が最も適している。

20%以上90%以下…クレイに対する吸着量が適している。

90%超～95%以下、10%以上～20%未満

…クレイに対する吸着量が不適。

95%超、10%未満…クレイに対する吸着量が非常に不適。

(実施例 2-2)

35%過酸化水素の滴下時間を150分とし、滴下速度を1.5cc/minから0.1cc/minまで漸時直線的に低下させながら投入を行なった以外は、実施例 2-1 と全く同様にして重合を行ない、実施例 2-1 と同様に分析を行い、結果を表 9 に示す。(重合開始時単量体濃度50%)

(実施例 2-3)

35%過酸化水素の滴下時間を150分とし、初期60分間で65.0部の35%過酸化水素水を連続的に投入し、その後、90分間で10.5部の35%過酸化水素水を連続的に投入した以外は、実施例 2-1 と全く同様にして重合を行い、実施例 2-1 と同様に分析を行い、結果を表 9 に示す。(重合開始時単量体濃度50%)

(実施例 2-4)

60%アクリル酸水溶液102.86部のかわりに、360部を使用した以外は、実施例 2-1 と全く同様にして重合を行い、実施例 2-1 と同様に分析を行い、結果を表 9 に示す。(重合開始時単量体濃度50%)

(実施例 2-5～2-11)

60%アクリル酸水溶液の代わりに表 7、表 8、表 10 に記載の水溶性エチレン性不飽和単量体 (B) を記載の量を用いた以外は、実施例 2-1 と全く同様にして重合を行い、実施例 2-1 と同様に分析を行い、結果を表 9、表 12 に示す。(重合開始時単量体濃度50%)

(実施例 2-12～2-14)

水溶性エチレン性不飽和単量体 (B) として60%アクリル酸水溶液を表 10 に記載の量を用い、15%過硫酸ナトリウム水溶液38.1部を重合開始後50分から150分の間にかけ連続的に滴下した以外は、実施例 2-1 と全く同*

* 様にして重合を行い、実施例 2-1 と同様に分析を行い、結果を表 12 に示す。(重合開始時単量体濃度50%)
(実施例 2-15)

水酸化ナトリウム48%水溶液の量を50部とし、硫酸第 1 鉄アンモニウム塩 6 水和物0.04部仕込んだ以外は、実施例 2-1 と全く同様にして重合を行い、実施例 2-1 と同様に分析を行い、結果を表 12 に示す。(重合開始時単量体濃度68.7%)

(実施例 2-16～2-19)

60%アクリル酸水溶液の量及び過酸化水素の使用量を表 10、表 11 に記載の量とした以外は、実施例 2-15 と全く同様にして重合を行い、実施例 2-1 と同様に分析を行ない、結果を表 12 に示す。(重合開始時単量体濃度68.7%)

(実施例 2-20)

35%過酸化水素水の使用量を45.7部 (5.0重量%対マレイン酸 (塩) (A)) を重合開始時点から60分間にわたって連続的に滴下し、15%過硫酸ナトリウム水溶液26.7部 (1g/仕込み単量体 1 モル) を重合開始後、60～150分の間にかけ連続的に滴下し、60%アクリル酸水溶液102.86部に代わり、80%アクリル酸水溶液420.7部 (マレイン酸/アクリル酸=5/5モル比) を150分間にわたって連続的に滴下した以外は、実施例 2-1 と全く同様にして、重合を行い、実施例 2-1 と同様に分析を行ない、結果を表 12 に示す。(重合開始時単量体濃度50%)

(実施例 2-21)

実施例 2-20において、35%過酸化水素水の投入時間を重合開始時点から、80分間とし、15%過硫酸ナトリウム水溶液の投入時間を80～150分とし、80%アクリル酸水溶液270.5部とした以外は、実施例 2-20 と全く同様にして、重合を行い、実施例 2-1 と同様に分析を行ない、結果を表 12 に示す。(重合開始時単量体濃度50%)

(実施例 2-22)

実施例 2-20において、35%過酸化水素水の投入量を57.1部 (6.25重量%対単量体) とし、15%過硫酸ナトリウム水溶液33.3部 (1.5g/仕込み単量体 1 モル) とし、80%アクリル酸水溶液の投入量を220.4部 (マレイン酸/アクリル酸=6/4モル比) とした以外は、実施例 2-20 と全く同様にして、重合を行い、実施例 2-1 と同様に分析を行ない、結果を表 12 に示す。(重合開始時単量体濃度50%)

(実施例 2-23)

実施例 2-20で得られたマレイン酸系共重合体 (2-20) を分画分子量1000の透析膜 (家田貿易製スペクトラポア 6) を使用し、低分子量成分の除去を行うことにより、マレイン酸系共重合体 (2-23) を得た。実施例 2-1 と同様に分析を行い、結果を表 12 に示す。

処理条件：イオン交換水 1 リットル

容器 1 リットルビーカー

ポリマー 50 g

処理時間 24 時間

(実施例 2-24, 2-25)

* 行うことにより、マレイン酸系共重合体 (2-24),

実施例 2-21, 2-22 で得られたマレイン酸系共重合体

(2-25) を得た。実施例 2-1 と同様に分析を行い、

(2-21), (2-22) を実施例 2-23 と同様の処理を*

結果を表12に示す。

表

7

実施例	マレイン酸系共重合体	水溶性エチレン性不飽和単量体(B) 〔部〕	マレイン酸と(B)のモル比 (A)/(B)	初期投入 48%NaOH 〔部〕 (中和度%)	35%過酸化水素水 (対マレイン酸(塩) (A)重量%)	その他開始剤	重合開始時単量体濃度 〔%〕	(B)の滴下時間 〔分〕	過酸化水素水滴下時間 〔分〕	備考
2-1	(2-1)	60%アクリル酸水溶液 〔102.86部〕	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	—
2-2	(2-2)	60%アクリル酸水溶液 〔102.86部〕	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	150分	過酸化水素水滴下速度を漸時直線的に1.5~0.1cc/minに低下
2-3	(2-3)	60%アクリル酸水溶液 〔102.86部〕	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	150分	初期60分で過酸化水素水60部を滴下した
2-4	(2-4)	60%アクリル酸水溶液 〔360部〕	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	15%NAPSを重合開始後50分から150分の間に滴下した
2-5	(2-5)	60%アクリル酸水溶液 〔122.7部〕	40/60	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	—

表

8

実施例	マレイン酸系共重合体	水溶性エチレン性不飽和単量体(B) 〔部〕	マレイン酸と(B)のモル比 (A)/(B)	初期投入 48%NaOH 〔部〕 (中和度%)	35%過酸化水素水 (対マレイン酸(塩) (A)重量%)	その他開始剤	重合開始時単量体濃度 〔%〕	(B)の滴下時間 〔分〕	過酸化水素水滴下時間 〔分〕	備考
2-6	(2-6)	60%アクリル酸水溶液 〔286.3部〕	50/50	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	—
2-7	(2-7)	20%2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロパンスルホン酸ソーダ水溶液〔922部〕+60%アクリル酸水溶液〔102.86部〕	53.8/46.2	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	—
2-8	(2-8)	イソプレノールEO 5 モル付加物 〔102.86部〕+60%アクリル酸水溶液 〔102.86部〕	53.8/46.2	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	—
2-9	(2-9)	アリルアルコール 〔49.6部〕+60%アクリル酸水溶液 〔102.86部〕	53.8/46.2	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	—
2-10	(2-10)	30%アクリル酸ソーダ 〔268.2部〕	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	—

表 9

実施例	マレイン酸系共重合体	分子量	カルシウムイオン安定定数	クレイ粒子への吸着量(%)	ゲル化性
2-1	(2-1)	2500	4.6	34	0.13
2-2	(2-2)	2800	4.6	58	0.13
2-3	(2-3)	3000	4.6	57	0.13
2-4	(2-4)	10000	4.8	50	0.16
2-5	(2-5)	2300	4.5	29	0.12
2-6	(2-6)	3200	4.7	55	0.12

実施例	マレイン酸系共重合体	分子量	カルシウムイオン安定定数	クレイ粒子への吸着量(%)	ゲル化性
2-7	(2-7)	3200	4.2	80	0.03
2-8	(2-8)	3000	4.2	73	0.05
2-9	(2-9)	3200	4.2	80	0.04
2-10	(2-10)	3500	4.7	58	0.15
2-11	(2-11)	4200	4.8	54	0.14
2-12	(2-12)	11000	4.9	45	0.16

表 10

実施例	マレイン酸系共重合体	水溶性エチレン性不飽和単量体(B)〔部〕	マレイン酸と(B)のモル比(A)/(B)	初期投入48%NaOH〔部〕(中和度%)	35%過酸化水素水(対単量体重量%)	その他開始剤	重合開始時単量体濃度〔%〕	(B)の滴下時間〔分〕	過酸化水素水滴下時間〔分〕	備考
2-11	(2-11)	30%アクリル酸ソーダ〔625.8部〕	50/50	333.3部(100%)	75.5部(8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	—
2-12	(2-12)	60%アクリル酸水溶液〔360部〕	40/60	333.3部(100%)	75.5部(8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	15%NAPSを重合開始後50分から150分の間に滴下した
2-13	(2-13)	60%アクリル酸水溶液〔560部〕	30/70	333.3部(100%)	75.5部(8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	15%NAPSを重合開始後50分から150分の間に滴下した
2-14	(2-14)	60%アクリル酸水溶液〔960部〕	20/80	333.3部(100%)	75.5部(8.26%)	15%NAPS 38.1部	50%	150分	120分	15%NAPSを重合開始後50分から150分の間に滴下した
2-15	(2-15)	60%アクリル酸水溶液〔102.86部〕	70/30	50部(15%)	75.5部(10.78%)	15%NAPS 38.1部	68.7%	150分	120分	硫酸第1鉄アンモニウム塩6水和物を0.04部加えた
2-16	(2-16)	60%アクリル酸水溶液〔160部〕	60/40	50部(15%)	75.5部(10.78%)	15%NAPS 38.1部	68.7%	150分	120分	硫酸第1鉄アンモニウム塩6水和物を0.04部加えた

表 11

実施例	マレイン酸系共重合体	水溶性エチレン性不飽和単量体(B)〔部〕	マレイン酸と(B)のモル比(A)/(B)	初期投入48%NaOH〔部〕(中和度%)	35%過酸化水素水(対単量体重量%)	その他開始剤	重合開始時単量体濃度〔%〕	(B)の滴下時間〔分〕	過酸化水素水滴下時間〔分〕	備考
2-17	(2-17)	60%アクリル酸水溶液〔240部〕	50/50	50部(15%)	75.5部(10.78%)	15%NAPS 38.1部	68.7%	150分	120分	硫酸第1鉄アンモニウム塩6水和物を0.04部加えた
2-18	(2-18)	60%アクリル酸水溶液〔560部〕	30/70	50部(15%)	75.5部(10.78%)	15%NAPS 38.1部	68.7%	150分	120分	硫酸第1鉄アンモニウム塩6水和物を0.04部加えた
2-19	(2-19)	60%アクリル酸水溶液〔960部〕	20/80	50部(15%)	75.5部(10.78%)	15%NAPS 38.1部	68.7%	150分	120分	硫酸第1鉄アンモニウム塩6水和物を0.04部加えた

実施例	マレイン酸系共重合体	水溶性エチレン性不飽和単量体(B)〔部〕	マレイン酸と(B)のモル比(A)/(B)	初期投入48%NaOH〔部〕(中和度%)	35%過酸化水素水(対単量体重量%)	その他開始剤	重合開始時単量体濃度〔%〕	(B)の滴下時間〔分〕	過酸化水素水滴下時間〔分〕	備考
2-20	(2-20)	80%アクリル酸水溶液〔420.7部〕	30/70	333.3部(100%)	75.5部(8.26%)	15%NAPS 26.7部	50%	150分	60分	15%NAPSを重合開始後50分から150分の間に滴下した
2-21	(2-21)	80%アクリル酸水溶液〔270.5部〕	40/60	333.3部(100%)	75.5部(8.26%)	15%NAPS 26.7部	50%	150分	80分	15%NAPSを重合開始後80分から150分の間に滴下した
2-22	(2-22)	80%アクリル酸水溶液〔220.4部〕	45/55	333.3部(100%)	75.5部(8.26%)	15%NAPS 33.3部	50%	150分	60分	15%NAPSを重合開始後50分から150分の間に滴下した

表

12

実施例	マレイン酸系共重合体	分子量	カルシウムイオン安定度定数	クレイ粒子への吸着量(%)	ゲル化性
2-13	(2-13)	13000	4.7	40	0.17
2-14	(2-14)	15000	4.3	48	0.17
2-15	(2-15)	2500	4.5	28	0.11
2-16	(2-16)	3500	4.6	38	0.13
2-17	(2-17)	4000	4.7	55	0.14
2-18	(2-18)	7500	4.6	51	0.13
2-19	(2-19)	11000	4.5	54	0.15
2-20	(2-20)	16500	4.6	55	0.18
2-21	(2-21)	14000	4.8	40	0.17
2-22	(2-22)	13000	4.8	47	0.17
2-23	(2-23)	15000	4.7	42	0.15
2-24	(2-24)	15000	5.0	58	0.16
2-25	(2-25)	15000	5.0	45	0.17

(比較例 1-1, 1-2 (過酸化水素量の影響))

実施例 1-1 において、35%過酸化水素水の使用量を表13記載の量を用いた以外は、実施例 1-1 と全く同様にして重合を行い、実施例 1-1 および実施例 2-1 と同様に分析を行った。結果を表14に示す。(重合開始時単量体濃度50%)

(比較例 1-3)

実施例 1-1 において、60%アクリル酸水溶液の量を7760部とし、同時に脱イオン水5000部と15%過硫酸ナトリウム水溶液887.7部(2g/仕込単量体1モル)を150分間にわたって、連続的に滴下した以外は、実施例 1-1 と全く同様にして重合を行い、比較例 1-1 と同様に分析を行った。結果を表14に示す。(重合開始時単量体濃* 50

* 度50%)

(比較例 1-4)

実施例 1-1 において、60%アクリル酸水溶液の量を、表13記載の通りとした以外は、実施例 1-1 と全く同様にして重合を行い、比較例 1-1 と同様に分析を行った。結果を表14に示す。(重合開始時単量体濃度50%)

(比較例 1-5)

実施例 1-1 において、脱イオン水の使用量を537.4部とした以外は、実施例 1-1 と全く同様にして重合を行い、比較例 1-1 と同様に分析を行った。結果を表14に示す。(重合開始時単量体濃度30%)

(比較例 1-6)

実施例 1-1 において、無水マレイン酸の使用量を117.6部(マレイン酸として139.2部)とし、さらに無水マレイン酸78.4部(マレイン酸として92.8部)と重合開始から120分間にわたって連続的に投入した以外は、実施例 1-1 と全く同様にして重合を行い、比較例 1-1 と同様に分析を行った。結果を表14に示す。(重合開始時単量体濃度45.6%)

(比較例 1-7)

実施例 1-1 において、35%過酸化水素、及び60%アクリル酸水溶液の投入時間をそれぞれ20分とした以外は、実施例 1-1 と全く同様にして重合を行い、比較例 1-1 と同様に分析を行った。結果を表14に示す。(重合開始時単量体濃度50%)

(比較例 1-8)

実施例 1-1 において、35%過酸化水素、及び60%アクリル酸水溶液の投入時間をそれぞれ600分とした以外は、実施例 1-1 と全く同様にして重合を行い、比較例 1-1 と同様に分析を行った。結果を表14に示す。(重合開始時単量体濃度50%)

表

13

比較例	比較マレイン酸系共重合体	水溶性エチレン性不飽和単量体(B) 〔部〕	マレイン酸と(B)のモル比 (A)/(B)	初期投入 48%NaOH 〔部〕 (中和度%)	35%過酸化水素水 (対単量体重量%)	その他開始剤	重合開始時単量体濃度 〔%〕	(B)の滴下時間 〔分〕	過酸化水素水滴下時間 〔分〕	備考
1-1	(1-1)	60%アクリル酸水溶液 〔102.86部〕	70/30	333.3部 (100%)	250部 (29.8%)	—	50%	150分	120分	—
1-2	(1-2)	60%アクリル酸水溶液 〔102.86部〕	70/30	333.3部 (100%)	16.78部 (2.0%)	—	50%	150分	120分	—
1-3	(1-3)	60%アクリル酸水溶液 〔7760部〕	3/97	333.3部 (100%)	755部 (5.4%)	15%NAPS 887.7部	50%	150分	120分	脱イオン水5000部と15%NAPSを重合開始後150分で滴下した
1-4	(1-4)	60%アクリル酸水溶液 〔7.42部〕	97/3	333.3部 (100%)	75.5部 (11%)	—	50%	150分	120分	—
1-5	(1-5)	60%アクリル酸水溶液 〔102.86部〕	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (9.0%)	—	30%	150分	120分	脱イオン水を537.4部使用した
1-6	(1-6)	60%アクリル酸水溶液 〔102.86部〕	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (9.0%)	—	45.6%	150分	120分	無水マレイン酸117.6部の内78.4部を重合開始後120分で投入
1-7	(1-7)	60%アクリル酸水溶液 〔102.86部〕	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (9.0%)	—	50%	20分	20分	—
1-8	(1-8)	60%アクリル酸水溶液 〔102.86部〕	70/30	333.3部 (100%)	75.5部 (9.0%)	—	50%	600分	600分	—

表

14

比較例	比較マレイン酸系共重合体	分子量	Ca ²⁺ 捕捉能 (mgCaCO ₃ /g)	重合終了時の過酸化水素濃度 (%)	残存マレイン酸量 (%)	クレイ分散能	ゲル化性	カルシウムイオン安定度定数	クレイ粒子への吸着量
1-1	(1-1)	2200	220	2.5	0.1	1.3	0.21	3.9	18
1-2	(1-2)	2500	190	0.1	19.0	1.1	0.21	3.8	15
1-3	(1-3)	5200	170	1.3	0.1	0.8	0.25	3.8	17
1-4	(1-4)	800	180	0.8	3.5	0.8	0.21	3.7	13
1-5	(1-5)	1500	180	2.8	15.3	0.9	0.22	3.8	19
1-6	(1-6)	2500	190	2.1	17.0	0.9	0.23	3.9	17
1-7	(1-7)	1800	180	4.5	21.0	0.9	0.22	3.8	18
1-8	(1-8)	2500	190	0.8	0.8	1.3	0.21	3.9	15

(実施例 3-1 ~ 3-25)

マレイン酸系共重合体 (1-1) ~ (1-25) の洗剤組成物としての性能を評価するため、以下に示す洗浄性試験を行った。

表15に示した人工汚垢を四塩化炭素中に分散し、綿の白布を人工汚垢液を通した後、乾燥、切断することにより、10cm×10cmの汚染布を作成した。

表16の洗剤組成物を配合し、表17の条件下で洗濯を行

なった。洗濯後、布を乾燥後、反射率の測定を行った。

下式により反射率から洗浄率を求め、洗浄性評価を行った。結果を表18に記す。

洗浄率 = (洗浄後の反射率 - 洗浄前の反射率) / (白布の反射率 - 洗浄前の反射率) × 100

(比較例 3-1 ~ 3-8)

比較マレイン酸系共重合体 (1-1) ~ (1-8) を

用いて、実施例 3-1～3-25に記載の方法で、洗浄率の測定をした。結果を表19に記した。

表 15
(汚垢組成)

成分	重量%
カーボンブラック(油化学協会指定)	0.5
粘土	49.75
ミリスチレ酸	8.3
オレイン酸	8.3
トリステアリン酸	8.3
トリオレイン	8.3
コレステリン	4.38
コレステリンステアレート	1.09
パラフィンロウ(m.p. 50～52℃)	0.552
スクワレン	0.552

表 16
(洗剤組成物)

成分	重量%
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C=11,5)	20
ポリオキシエチレンアルキルエーテル(C=12,EO=8)	15
ゼオライト	20
酵素(プロテアーゼ)	0.5
マレイン酸系共重合体	20
炭酸ナトリウム	15
1号珪酸ナトリウム	9.5

表 17

洗濯条件	
温度	20℃
浴比	1/60
洗剤濃度	0.5%
水質	水道水
ターゲットメータ	10分間

ターゲットメータ：上島製作所製

表 18
(洗剤組成物としての評価)

実施例	マレイン酸系共重合体	洗浄率(%)
3-1	(1-1)	95
3-2	(1-2)	93
3-3	(1-3)	96

実施例	マレイン酸系共重合体	洗浄率(%)
3-4	(1-4)	94
3-5	(1-5)	95
3-6	(1-6)	95
3-7	(1-7)	92
3-8	(1-8)	93
3-9	(1-9)	94
3-10	(1-10)	91
3-11	(1-11)	94
3-12	(1-12)	94
3-13	(1-13)	91
3-14	(1-14)	93
3-15	(1-15)	95
3-16	(1-16)	96
3-17	(1-17)	95
3-18	(1-18)	96
3-19	(1-19)	93
3-20	(1-20)	99
3-21	(1-21)	97
3-22	(1-22)	98
3-23	(1-23)	100
3-24	(1-24)	98
3-25	(1-25)	97

表 19
(洗剤組成物としての評価)

比較例	比較マレイン酸系共重合体	洗浄率(%)
3-1	(1-1)	87
3-2	(1-2)	83
3-3	(1-3)	82
3-4	(1-4)	84
3-5	(1-5)	85
3-6	(1-6)	84
3-7	(1-7)	87
3-8	(1-8)	81

(実施例 4-1～4-25)

マレイン酸系共重合体(2-1)～(2-25)の洗剤組成物としての性能を評価するため、以下に示す洗浄性試験を行った。

50 表15に示した人工汚垢を四塩化炭素中に分散し、綿の

白布を人工汚濁液を通した後、乾燥、切断することにより、10cm×10cmの汚染布を作成した。

表16の洗剤組成物を配合し、表20の条件下で洗濯を行った。洗濯後、布を乾燥後、反射率の測定を行った。

下式により反射率から洗浄率を求め、洗浄性評価を行った。結果を表21に記す。

洗浄率 = (洗浄後の反射率 - 洗浄前の反射率) / (白布の反射率 - 洗浄前の反射率) × 100

(比較例 4-1 ~ 4-8)

比較マレイン酸系共重合体 (1-1) ~ (1-8) を用いて、実施例 4-1 ~ 4-25 に記載の方法で、洗浄率の測定をした。結果を表22に記した。

表 20

洗濯条件	
温度	20℃
浴比	1/60
洗剤濃度	0.5%
水質	水道水
ターゴトメータ	10分間
洗濯水量	500cc
クレイ(赤土)	3g

ターゴトメータ：上島製作所製

表 21

(洗剤組成物としての評価)

実施例	マレイン酸系共重合体	洗浄率(%)
4-1	(2-1)	94
4-2	(2-2)	94
4-3	(2-3)	95
4-4	(2-4)	97
4-5	(2-5)	94
4-6	(2-6)	95
4-7	(2-7)	91
4-8	(2-8)	91
4-9	(2-9)	90
4-10	(2-10)	93
4-11	(2-11)	94
4-12	(2-12)	96
4-13	(2-13)	95
4-14	(2-14)	92
4-15	(2-15)	92

実施例	マレイン酸系共重合体	洗浄率(%)
4-16	(2-16)	95
4-17	(2-17)	94
4-18	(2-18)	95
4-19	(2-19)	94
4-20	(2-20)	97
4-21	(2-21)	96
4-22	(2-22)	98
4-23	(2-23)	98
4-24	(2-24)	97
4-25	(2-25)	97

表 22
(洗剤組成物としての評価)

比較例	比較マレイン酸系共重合体	洗浄率(%)
4-1	(1-1)	84
4-2	(1-2)	81
4-3	(1-3)	80
4-4	(1-4)	82
4-5	(1-5)	82
4-6	(1-6)	81
4-7	(1-7)	85
4-8	(1-8)	78

(実施例 5-1 ~ 5-22) (水処理剤としての性能)

マレイン酸系共重合体 (1-1) ~ (1-22) の水処理剤としての性能を評価するため、以下に示すスケール抑制能試験を行った。

容量225mlのガラスビンに水を170g入れ、1.56%塩化カルシウム2水塩水溶液10g、および各々のマレイン酸重合体試料の0.02%水溶液3g (得られる過飽和水溶液に対して3ppm) を混合し、さらに重炭酸ナトリウム水溶液10gおよび塩化ナトリウム7gを加え全量を200gとした。

得られた炭酸カルシウム530ppmの過飽和水溶液を密栓して70℃で8時間の加熱処理を行った。冷却した後沈澱物を0.1μmのメンブランフィルターで濾過し、濾液をJIS K 0101に従って分析した。

下式により、炭酸カルシウムスケール抑制率 (%) を求め、表23に結果を示す。

スケール抑制率 (%) = (C-B) / (A/B) × 100

ただし、A: 試験前の液中に溶解していたカルシウム濃度 (%)

B: スケール防止剤無添加濾液中でのカルシウム濃度 (%)

C:試験後濾液中のカルシウム濃度 (%)

(比較例 5-1~5-8)

比較マレイン酸系共重合体 (1-1) ~ (1-8) を用いて、実施例 5-1~5-22 に記載の方法で、スケール抑制率を測定した。結果比較例 5-1~5-8 を表 24 に示す。

*

表 23
(水処理剤としての性能)

実施例	マレイン酸系共重合体	スケール抑制率 (%)
5-1	(1-1)	78
5-2	(1-2)	75
5-3	(1-3)	72
5-4	(1-4)	75
5-5	(1-5)	77
5-6	(1-6)	76
5-7	(1-7)	70
5-8	(1-8)	75
5-9	(1-9)	79
5-10	(1-10)	75
5-11	(1-11)	73
5-12	(1-12)	72
5-13	(1-13)	78
5-14	(1-14)	71
5-15	(1-15)	74
5-16	(1-16)	75
5-17	(1-17)	73
5-18	(1-18)	79
5-19	(1-19)	78
5-20	(1-20)	73
5-21	(1-21)	71
5-22	(1-22)	74

表 24
(水処理剤としての性能)

比較例	比較マレイン酸系共重合体	スケール抑制率 (%)
5-1	(1-1)	63
5-2	(1-2)	58
5-3	(1-3)	62
5-4	(1-4)	60

比較例	比較マレイン酸系共重合体	スケール抑制率 (%)
5-5	(1-5)	62
5-6	(1-6)	63
5-7	(1-7)	61
5-8	(1-8)	59

* (実施例 5-23~5-44) (繊維処理剤としての評価)

10 マレイン酸系共重合体 (1-1) ~ (1-22) の繊維処理剤としての性能を評価するため、以下に示す繊維の漂白試験を行った。

繊維処理剤としてマレイン酸系共重合体を 2g/l を用い、精練した綿天竺製ニットを下記の条件にて漂白を行った。その結果を表 25 に示す。

(漂白条件)

使用水の硬度 35・DH

浴 比 1:25

温 度 85℃

20 時 間 30分

使用薬剤

過酸化水素 10g/l

水酸化ナトリウム 2g/l

3号ケイ酸ナトリウム 5g/l

(評価)

処理した布の風合いは、官能検査法により判定した。

白色度は、スガ試験機 (株) 製 3M カラーコンピュータ SM-3 型を用いて測色し、Lab 系の白色度式

$$W = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$

30 但し、L = 測定された明度

a = 測定されたクロマチックネス指数

b = 測定されたクロマチックネス指数

によって白色度 (W) を求め評価した。

縫製性は、布を 4 枚重ねにし本縫ミシンで針 #11S を用いて 30cm 空縫いした場合の地糸切れ箇所数で評価した。

(比較例 5-9~5-16)

比較マレイン酸系共重合体 (1-1) ~ (1-8) を用いて、実施例 5-23~5-44 に記載の方法で、繊維の漂白試験を行った。結果を表 26 に示す。

表 25
(繊維処理剤としての評価)

実施例	マレイン酸系共重合体	風合い*	白色度 (W 値)	縫製性 (地糸切れ箇所数)
5-23	(1-1)	○	94.5	37
5-24	(1-2)	○	94.1	38
5-25	(1-3)	○	93.3	36

実施例	マレイン酸系重合体	風合い*	白色度 (W値)	縫製性 (地糸切れ箇所数)
5-26	(1-4)	○	94.2	39
5-27	(1-5)	○	94.1	38
5-28	(1-6)	○	93.8	40
5-29	(1-7)	○	93.2	39
5-30	(1-8)	○	93.0	37
5-31	(1-9)	○	93.5	38
5-32	(1-10)	○	93.1	37
5-33	(1-11)	○	94.1	39
5-34	(1-12)	○	94.0	41
5-35	(1-13)	○	93.3	40
5-36	(1-14)	○	95.0	38
5-37	(1-15)	○	94.8	37
5-38	(1-16)	○	94.3	39
5-39	(1-17)	○	94.0	40
5-40	(1-18)	○	94.5	38
5-41	(1-19)	○	93.8	37
5-42	(1-20)	○	94.3	39
5-43	(1-21)	○	94.8	40
5-44	(1-22)	○	94.5	38

* 風合い：ソフト ○
 ややハード △
 かなりハード ×

表 26
 (繊維処理剤としての評価)

比較例	比較マレイン酸系重合体	風合い*	白色度 (W値)	縫製性 (地糸切れ箇所数)
5-9	(1-1)	△	87.1	78
5-10	(1-2)	×	86.5	86
5-11	(1-3)	△	87.3	68
5-12	(1-4)	×	85.8	81
5-13	(1-5)	△	88.1	83

比較例	比較マレイン酸系重合体	風合い*	白色度 (W値)	縫製性 (地糸切れ箇所数)
5-14	(1-6)	△	87.4	79
5-15	(1-7)	×	87.0	63
5-16	(1-8)	△	86.9	84

* 風合い：ソフト ○
 ややハード △
 かなりハード ×

(実施例 5-45～5-54) (無機顔料分散剤としての評価)

マレイン酸系共重合体 (1-1) ～ (1-10) の無機顔料分散剤としての性能を評価するため、以下に示す試験を行った。

容量 1 ℓ (材質 SUS 304、内径 90mm、高さ 160mm) のビーカーに、カルサイト系立方体状の軽質炭酸カルシウム (1 次粒子径 0.15 μm) のフィルタープレス脱水ケーキ (固形分 65.3%) 400部をとり、そこへ分散剤として、マレイン酸系共重合体の 40% 水溶液 3.26部 (炭酸カルシウムの重量に対して水溶性重合体 0.5%) および固形分濃度調整用の水 6.9部を加え、ディゾルバー攪拌羽根 (50mm φ) で低速で 3 分間混練した。その後、3000rpm で 10 分間分散し、固形分濃度 64% の水分散液を得た。得られた水分散液について、分散直後と室温 1 週間放置後の粘度を、B 型粘度計を使用して 25℃ で測定し、経日安定性の試験を行った。測定結果を表 27 に示す。

(比較例 5-17～5-24)

30 比較マレイン酸系共重合体 (1-1) ～ (1-8) を用いて、実施例 5-45～5-54 に記載の方法で、水分散液の経日安定性の試験を行った。測定結果を表 28 に示す。

表 27
 (無機顔料分散剤としての評価)

実施例	マレイン酸系共重合体	水分散液の粘度 (cP)	
		分散直後	室温 1 週間放置後
5-45	(1-1)	320	390
5-46	(1-2)	310	380
5-47	(1-3)	370	410
5-48	(1-4)	350	390
5-49	(1-5)	380	410
5-50	(1-6)	360	400
5-51	(1-7)	420	430
5-52	(1-8)	410	450

実施例	マレイン酸系共重合体	水分散液の粘度(cP)	
		分散直後	室温1週間放置後
5-53	(1-9)	430	470
5-54	(1-10)	350	390

B型粘度計を使用して25℃で測定した。

表 28
(無機顔料分散剤としての評価)

比較例	比較マレイン酸系共重合体	水分散液の粘度(cP)	
		分散直後	室温1週間放置後
5-17	(1-1)	1480	1820
5-18	(1-2)	1020	1530
5-19	(1-3)	980	1200
5-20	(1-4)	8000	測定不能
5-21	(1-5)	2800	3800
5-22	(1-6)	1280	1800
5-23	(1-7)	2300	2900
5-24	(1-8)	1310	2000

B型粘度計を使用して25℃で測定した。

産業上の利用可能性

本発明の一見地に係るマレイン酸系共重合体は、カルシウムイオン捕捉能が高く、クレイ分散能が良好で、ゲル化性が低いので、洗剤組成物の洗浄力の強化に貢献する。このマレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物は、洗浄力が高く、泥汚れおよび油污れの両方に対してバラン

スのとれた性能を有する。
また、本発明の別の見地に係るマレイン酸系共重合体は、カルシウムイオンに対する安定度定数が最適の範囲*

*あり、クレイに対する吸着量が良好で、ゲル化性が低いので、洗剤組成物の洗浄力の強化に貢献する。このマレイン酸系共重合体を含む洗剤組成物は、特に泥汚れに対して洗浄力が高い性能を有する。

本発明のマレイン酸系共重合体の製造方法によれば、重合終了時の残存単量体および過酸化水素の量が少なく、生産性が高い。また、得られるマレイン酸系共重合体は、カルシウムイオン捕捉能が高く、カルシウムイオンに対する安定度定数が最適の範囲にあり、クレイ分散能およびクレイに対する吸着量が良好で、ゲル化性が低い。このため、洗剤組成物、無機顔料分散剤、水処理剤、繊維処理剤として好ましく使用される。

本発明の洗剤組成物は、洗浄力が高く、特に、衣料用洗剤として好適に使用される。また、洗浄液中の微量の金属、たとえば、鉄イオン、亜鉛イオン等による繊維の黄ばみ防止に対して有効である。

本発明の無機顔料分散剤は、紙コーティングに用いられる重質ないしは軽質炭酸カルシウム、クレイ等の無機顔料の分散剤として使用され、低粘度でしかも高流動性を有し、かつ、それらの性能の経日安定性が良好である。

本発明の水処理剤は、冷却水循環系、ボイラー水循環系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等でのスケール防止に有用である。

本発明の繊維処理剤は、繊維処理における精練、染色、漂白、ソーピング等の工程で使用することができる。本発明の繊維処理剤を使用できる繊維は、たとえば、木綿、麻等のセルロース系繊維；ナイロン、ポリエステル等の化学繊維；羊毛、絹糸等の動物性繊維；人絹等の半合成繊維およびこれらの繊維および混紡品等が挙げられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

D 0 6 M 15/263

識別記号

庁内整理番号

F I

D 0 6 M 15/263

技術表示箇所